JEAN ESCARD

LES INDUSTRIES ÉLECTROCHIMIQUES

PARIS & LIÈGE
CH. BÉRANGER EDITEUR

A Monsieur Jules Violle
Membre de l'Institut
Hommage très respectueux
Jean Escard

LES INDUSTRIES
ÉLECTROCHIMIQUES

DU MÊME AUTEUR

Les Phénomènes radioactifs : le radium et ses propriétés. In-8°, 16 × 24, de 152 pages avec 30 figures dans le texte. . . . . **3 fr.**

Les Fours électriques et leurs applications industrielles. In-8°, 16 × 24, de XIII-535 pages avec 221 figures dans le texte et une planche en couleurs. . . . . **18 fr.**

Le Magnétisme. Étude des lois qui régissent les aimants et les actions magnétiques terrestres. In-8°, 16 × 24, de 25 pages avec 30 figures dans le texte. . . . . **1 fr. 50**

Les Piles hydro-électriques : leur origine, leurs transformations et leurs usages. In-8°, 16 × 24, de 47 pages avec 35 figures dans le texte. **2 fr.**

Le Carbone et son industrie. Diamant, graphite, charbon de cornue, coke, noirs industriels, houille. In-8°, 16 × 24, de 763 pages avec 129 figures dans le texte et une planche chromolithographiée . . . . **25 fr.**

Le Verre et sa fabrication au four électrique. In-8°, 16 × 24, de 45 pages avec 27 figures dans le texte. **2 fr.**

L'Uranium : ses gisements, sa préparation et ses propriétés. In-8°, 16 × 24, de 24 pages. . . . . **2 fr. 50**

Le Diamant et les pierres précieuses. In-8°, 16 × 24, de 33 pages avec 19 figures dans le texte . . . . **1 fr. 25**

0

LES INDUSTRIES

ÉLECTROCHIMIQUES

TRAITÉ PRATIQUE

DE LA FABRICATION ÉLECTROCHIMIQUE DES MÉTALLOIDES
ET DE LEURS COMPOSÉS
DU CHLORE, DES ALCALIS ET DES COMPOSÉS DU CHLORE, DE L'OZONE, DE L'ACIDE NITRIQUE
DES MÉTAUX ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX
DES MÉTAUX USUELS, DU CUIVRE ET DU NICKEL ÉLECTROLYTIQUES
DES MÉTAUX RARES OU DESTINÉS A DES USAGES SPÉCIAUX
DES COMPOSÉS ORGANIQUES

PAR

JEAN ESCARD

INGÉNIEUR CIVIL

Ancien élève du Laboratoire Central de la Société internationale
des Électriciens.

PARIS

LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE CH. BÉRANGER, ÉDITEUR
SUCCESSEUR DE BAUDRY ET Cie
15, RUE DES SAINTS-PÈRES, 15
MAISON A LIÉGE, 21, RUE DE LA RÉGENCE

1907

PRÉFACE

Lorsqu'on étudie avec attention les transformations possibles de l'énergie, on ne peut manquer d'être surpris de la facilité avec laquelle l'électricité, la dernière venue parmi ses différentes formes, se prête à toutes les exigences de la science et de l'industrie. Plus que toute autre, en effet, elle se convertit admirablement en chaleur, en travail ou énergie mécanique et en énergie chimique, pour combiner ou décomposer les corps. Mais ce qu'il y a de particulièrement intéressant dans cette étude, au point de vue qui nous occupe, c'est le rendement presque parfait obtenu dans la plupart des cas, en prenant comme point de départ l'énergie électrique. Tandis qu'avec une machine à vapeur, nous n'obtenons que des rendements dérisoires dans la transformation de l'énergie calorifique du charbon en énergie mécanique, avec la dynamo, au contraire, nous arrivons à des rendements se rapprochant très près de l'unité.

Dans les machines à vapeur, dont les inconvénients sont multiples, nous devons nous contenter de ce qu'elles nous donnent. Pour pouvoir transformer d'une façon parfaite l'énergie première du charbon, c'est-à-dire celle qui provient de sa matière même, en énergie électrique, il nous faudrait

effectuer cette transformation en ne passant pas par l'énergie calorifique et mécanique, mais aller directement de l'énergie du charbon à l'énergie électrique.

Comme l'a dit d'une façon très heureuse M. Paul Janet, cela n'a rien qui doive nous surprendre, et nous pouvons déjà prévoir l'époque à laquelle nous arriverons à de si utiles résultats :

« Le jour où l'on aura découvert le moyen pratique de transformer *directement* l'énergie chimique du charbon en énergie électrique, sans passer par l'intermédiaire de la chaleur ou énergie thermique, c'est-à-dire où l'on saura brûler du charbon sans produire de chaleur, ce jour-là, la machine à vapeur disparaîtra. Il n'y a aucune impossibilité théorique à la solution de ce problème. »

Certes, il est très important pour un industriel de connaître la façon et les procédés pratiques grâce auxquels il pourra arriver à fabriquer un produit ou à effectuer un travail mécanique dans les meilleures conditions possibles de rendement. C'est même par l'étude approfondie des lois de la mécanique et de ses transformations immédiates qu'il devra toujours débuter, s'il désire parvenir à des résultats dignes d'intérêt. Eh bien, l'énergie électrique, ou comme nous le disons en général plus simplement quoique d'une façon moins technique, l'électricité, nous rend à ce sujet de multiples services et désormais, elle pourra rivaliser avec ses aînées; sa grande souplesse, son transport facile à de grandes distances, nous permettent de réaliser tous les objets que nous nous proposons, aussi bien quand il s'agit de produire de la force ou de la lumière que si nous voulons recourir à elle pour préparer des composés chimiques.

C'est principalement dans ses relations avec la science chimique industrielle qu'elle doit nous intéresser, car là surtout

elle nous ménage pour plus tard de grandes surprises. Il y a déjà bien longtemps que les lois de l'électrolyse ont été formulées et qu'elles sont connues ; et cependant chaque jour nous assistons à la découverte de nouveaux corps préparés au moyen de l'électricité, agissant seule ou associée à la chaleur.

*
* *

Les développements acquis par l'électrochimie depuis une quinzaine d'années nous permettent de juger combien ces deux sciences, l'Électricité et la Chimie, doivent savoir désormais s'entendre et devenir, non pas deux rivales, mais bien au contraire, deux sœurs capables de s'entr'aider l'une l'autre pour faciliter à l'industriel son travail d'usine ou tout au moins le mettre en état de perfectionner ses procédés actuels de fabrication.

La puissance totale affectée aux diverses industries électrochimiques peut être évaluée aujourd'hui à 420.000 chevaux-vapeur environ, la production annuelle représentant une valeur de plus de 750 millions de francs. A eux seuls, les États-Unis contribuent à cet ensemble pour une large part, car la puissance qu'ils dépensent est comprise entre 60 et 70 p. 100 du chiffre que nous venons d'indiquer ; l'Allemagne et la France utilisent chacune environ 40.000 chevaux, la Suisse 8.000, l'Angleterre 5.500 au plus. Dans notre pays, en particulier, l'accroissement de la puissance des usines électrochimiques et électrométallurgiques a de quoi nous surprendre : tandis qu'en 1889, nous utilisions seulement 3.800 chevaux, en 1895, nous en avions 13.820 ; en 1898, nous en employions 50.820 et en 1900, 110.000 environ.

L'électrochimie, science née il y a quinze ans à peine, progresse donc d'une façon incontestable et se substitue peu à

peu aux anciennes méthodes. Elle ne consiste plus aujourd'hui seulement à déposer par voie galvanique des métaux précieux sur des objets de peu de valeur pour faciliter leur conservation ou augmenter leur éclat, pas plus qu'elle ne reste dans le domaine de l'analyse chimique de laboratoire. Non, l'électrochimie est devenue une véritable science d'application, avec ses principes, ses lois et ses méthodes ; entrant dans le domaine de l'industrie, elle perfectionne nos procédés de préparation et surtout, elle nous permet d'obtenir à bon marché des substances autrefois regardées comme rares, et dont les remarquables propriétés faisaient apprécier la valeur.

Mais pour que cette science puisse nous rendre tous les services que nous sommes en droit d'attendre d'elle, au point de vue de l'avenir de l'industrie, il faut que nous sachions lui faciliter sa tâche en la lui préparant avant de recourir à elle : il faut que nous nous rendions compte si son emploi sera avantageux ou si, au contraire, il nous conduira à des déboires.

Or, dans quelques conditions l'électricité peut-elle se substituer avantageusement aux méthodes actuelles de fabrication?

Pour répondre à cette question, il nous suffit de jeter un coup d'œil sur une carte de France où sont figurées les usines électrochimiques : nous remarquons que presque toutes sont groupées autour des chutes d'eau ; c'est là, en effet, qu'elles trouvent à bon compte l'énergie première qui leur est nécessaire.

Et encore, avant d'employer l'énergie hydraulique comme force motrice, doit-on l'étudier avec soin. La hauteur d'une chute d'eau, son débit, la régularité de son régime, son altitude, sont autant de facteurs qui, chacun, jouent un rôle de

première importance lorsqu'il s'agit d'établir une usine dans le voisinage de cette chute.

Quant aux prix de revient, même approximatifs, de corps fabriqués par la méthode électrochimique, il est pour ainsi dire impossible de les donner d'une manière assez précise pour intéresser les industriels. En effet, outre les procédés multiples employés pour réaliser une même préparation, il y a lieu de considérer des éléments essentiellement variables : le prix d'achat des matières premières servant à cette fabrication, les frais de transport des produits qui peuvent varier dans de très grandes proportions, etc... Ce que l'on peut dire sans commettre de trop graves erreurs, c'est que tel produit, préparé par telle méthode, avec des matières premières d'un prix de revient déterminé, en telle région, coûte tant.

C'est donc dans ce sens que nous-même, nous agirons dans les chapitres qui vont suivre. Notre ouvrage s'appliquant aux industries électrochimiques elles-mêmes, nous avons cherché à satisfaire nos lecteurs, dont beaucoup seront des industriels, en leur indiquant, d'une façon aussi rapprochée que possible de la vérité, quels sont les rendements auxquels on peut arriver par les méthodes d'électrolyse, soit par voie humide, soit par voie ignée, et en énumérant aussi quelques prix de revient dans les cas particuliers que nous avons choisis.

*
* *

Notre ouvrage, venons-nous de dire, est un ouvrage industriel. Cela veut-il exprimer qu'il est un exposé tout sec des applications de l'électrochimie ? Assurément non. Avec chaque procédé, nous faisons connaître au lecteur, d'une façon sommaire, les recherches techniques qui l'ont rendu

applicable à l'industrie ou qui l'ont perfectionné. Cela est loin d'être inutile pour la claire compréhension de tout ce qui doit être contenu dans un ouvrage de ce genre.

Nous nous sommes surtout proposé de décrire les procédés récents de fabrication électrochimique en insistant sur ceux qui, à cause de leur importance, méritent d'être envisagés d'une façon plus large. Nous verrons en effet que certains composés chimiques organiques, certains métaux alcalins même, tendent à prendre une grande extension en raison de leurs multiples propriétés, applicables seulement depuis qu'ils peuvent être employés en grande quantité, c'est-à-dire depuis que la préparation de ces corps par la méthode électrochimique a rendu désormais très faible leur prix de revient.

Le lecteur ne nous en voudra pas si certains sujets, déjà très connus, ont été étudiés ici d'une façon un peu sommaire ; nous avons cru le satisfaire en agissant de la sorte. Conformément au programme que nous nous étions fixé, nous avons orienté nos efforts vers la partie nouvelle de l'électrochimie : notre livre concerne les applications de l'électricité à la chimie, pour tout ce qui touche la méthode électrolytique, mais non la méthode électrothermique seule.

En effet, dans notre précédent ouvrage sur *les Fours électriques*, auquel les industriels ont bien voulu réserver un si chaleureux accueil, nous avions traité à peu près complètement cette dernière question ; les applications de l'arc électrique comme agent de chaleur y avaient aussi été décrites en détail. Et c'est précisément pour répondre aux demandes qui nous ont été adressées depuis son apparition que nous publions aujourd'hui ce nouvel ouvrage sur les industries électrochimiques qui, nous osons l'espérer, satisfera également nos lecteurs.

Nous recommandons particulièrement à l'attention du public

les points suivants : tout d'abord, le premier chapitre qui a été écrit, non seulement dans le but d'étudier la question électrochimique au point de vue technique, mais aussi pour indiquer les meilleures conditions de fabrication des substances chimiques par électrolyse, avec le meilleur rendement; puis, celui qui concerne la préparation de l'acide nitrique : les procédés que nous décrivons à ce sujet et qui sont dus à deux savants norvégiens, MM. Birkeland et Eyde, ont paru si intéressants aux industriels, au point de vue économique, que déjà deux usines importantes établies, l'une sur les chutes du Niagara, l'autre à Notodden, en Norvège, fabriquent aujourd'hui par leurs procédés ce composé avec succès. Mais ce qu'il y a de plus curieux dans cette fabrication, c'est que le prix de la matière première est pour ainsi dire nul, les éléments de l'acide nitrique préparé dans ces conditions étant empruntés à l'air lui-même. On a cherché, depuis cette découverte, à étudier d'autres méthodes permettant de rivaliser avec celle de Birkeland, mais l'avantage reste encore à cette dernière, à cause de sa simplicité.

Il n'est pas jusqu'aux métaux rares qui ne puissent être extraits de leurs minerais ou de leurs composés chimiques avec la plus grande facilité par électrolyse. L'avantage de cette dernière consiste principalement à pouvoir doser, si l'on peut ainsi parler, les éléments qui entrent en jeu dans le traitement des corps et à récupérer la presque totalité des sous-produits qui prennent naissance dans les réactions; de la sorte on arrive à un rendement presque toujours très élevé.

Les composés organiques artificiels, voire même un grand nombre de matières colorantes que l'on préparait jusqu'ici avec difficulté par les méthodes ordinaires, sont produits rapidement et dans un très grand état de pureté par le passage du courant électrique dans certains sels ou certains mélanges

qui, par réduction électrolytique, permettent de préparer d'une façon très simple les produits désirés.

Nous nous permettons d'espérer que cette belle et si importante question de l'industrie électrochimique, que nous avons étudiée ici dans l'unique but de satisfaire l'esprit de travail et de recherches des industriels et des savants, aura fait encore quelques pas auxquels nos modestes efforts n'auront pas été étrangers. Nous espérons aussi que la Science continuera à bénéficier chaque jour des progrès que lui apportent sans cesse ceux qui savent avec une noble ambition se consacrer entièrement à elle[1].

JEAN ESCARD.

[1] Nous croyons utile d'avertir nos lecteurs, dès le début de cet ouvrage, que dans le but de rendre notre travail plus complet, nous avons joint au texte un grand nombre de notes bibliographiques, placées à la fin de chaque chapitre.

Ces notes, qui sont au nombre de 1 200 environ, permettront aux lecteurs désireux d'approfondir certaines questions, d'aller droit aux sources, en leur facilitant ainsi toutes sortes de recherches sur des questions capables de les intéresser plus spécialement.

LES INDUSTRIES ÉLECTROCHIMIQUES

CHAPITRE PREMIER

PHÉNOMÈNES ÉLECTROCHIMIQUES DES MEILLEURES CONDITIONS DE FABRICATION INDUSTRIELLE DES SUBSTANCES CHIMIQUES PAR ÉLECTROLYSE

Nature des phénomènes électrochimiques. — Lois de l'électrolyse. — Différents procédés utilisés dans l'industrie électrochimique pour la préparation ou la séparation des composés ou éléments chimiques : courant électrique, décharge sous forme d'étincelles, effluve. — Décharge disruptive dans les électrolytes. — Electrolyse sous pression. — Emploi du courant alternatif pour la production des réactions électrolytiques. — Phénomènes de réduction produits par l'action des courants alternatifs. — Influence de la nature des électrodes, de la fréquence et de la densité de courant. — Matériel d'électrochimie industrielle : usines, dynamos, accumulateurs, machines statiques, appareils de mesure, bacs à électrolyse. — Electrodes employées en électrochimie industrielle : charbons électriques, électrodes métalliques, électrodes tournantes, électrodes bipolaires à anode soluble. — Relation entre les phénomènes électrolytiques et la température des électrodes. — Diaphragmes. — Constitution des diaphragmes : amiante, ciment, matières organiques. — Diaphragmes métalliques. — Bibliographie.

Nature des phénomènes électrochimiques. — On donne le nom de phénomènes électrochimiques à ceux qui concernent les applications de l'électricité à la chimie. Ces phénomènes sont de deux sortes et ils méritent en conséquence d'être étudiés séparément suivant que c'est l'énergie électrique qui est mise en jeu pour provoquer des réactions et des décompositions chimiques ou qu'au contraire, c'est l'énergie chimique qui est transformée en énergie électrique.

Dans cet ouvrage, destiné aux applications industrielles de l'Électrochimie, il ne peut être question que de la première série de phénomènes, c'est-à-dire de la transformation possible de l'énergie électrique en énergie chimique. Comme nous le verrons

dans les chapitres qui vont suivre, c'est de cette transformation que résultent les multiples préparations réalisées depuis quelques années dans l'industrie chimique et qui tendent à se substituer peu à peu aux procédés ordinaires de fabrication. La seconde série de phénomènes, celle qui concerne la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique, n'est pour ainsi dire pas nouvelle : elle concerne l'étude des piles hydro-électriques et des accumulateurs, et par conséquent elle ne mérite pas une mention dans le programme que nous nous sommes fixé ici.

Sans vouloir trop insister sur la partie théorique des phénomènes électrochimiques qui a déjà fait l'objet d'un grand nombre de publications, nous rappellerons cependant les principes de la décomposition électrolytique, ce préambule ayant pour but de permettre au lecteur de ne pas errer au hasard dans les chapitres qui vont suivre et de lui faciliter la compréhension des phénomènes qui seront successivement exposés.

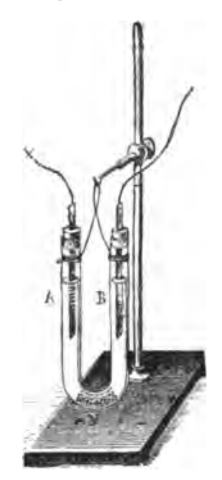


Fig. 1. — Décomposition du sulfate de cuivre par le courant électrique.

Le courant électrique décompose la plupart des sels liquides ou fondus, lorsque la force électromotrice qui agit est suffisante; l'acide et l'oxygène de ce sel se portent à l'électrode positive, tandis que le métal se dépose à l'électrode négative. On peut constater facilement cette décomposition en plongeant deux lames de platine A et B formant les pôles d'une pile électrique dans une dissolution de sulfate de cuivre (fig. 1). Après un temps très court d'expérience, la lame négative se recouvre de cuivre rouge et de l'oxygène se dégage au pôle positif, en même temps qu'une certaine quantité d'acide s'y accumule, d'après la réaction suivante :

$$SO^4Cu + H^2O = SO^4H^2 + O + Cu.$$

Il y a donc eu, dans cette expérience, dissociation partielle des éléments du sulfate de cuivre par le seul fait du passage du courant à travers la solution de sulfate, et en même temps formation de nouvelles substances.

Mais si maintenant, nous remplaçons le sel de cuivre par un sel alcalin, tel que le sulfate de potassium, par exemple, la réaction nous paraîtra au premier abord complètement différente de celle qui vient de se passer avec le sulfate de cuivre. Dès que le courant traverse le liquide, on voit des bulles d'oxygène se dégager autour de la lame positive et des bulles d'hydrogène s'amonceler autour de la lame négative; de plus, tandis que l'acide sulfurique devient libre à l'électrode positive, l'électrode négative se charge de potasse caustique KOH. Il est du reste facile de reconnaître que tout se passe bien ainsi; en effet, si l'on a la précaution de mêler à la dissolution saline une certaine quantité de sirop de violette, on voit celui-ci se colorer en rouge du côté de l'acide et en vert du côté de la potasse.

Que s'est-il donc passé dans cette expérience? L'effet du courant a été le même que dans la décomposition du sulfate de cuivre, mais le potassium qui a pris naissance à l'électrode négative s'est immédiatement combiné à l'hydrogène et à l'oxygène de l'eau en décomposant cette dernière et en donnant naissance à de la potasse, l'hydrogène restant étant ainsi mis en liberté. Il y a donc eu deux réactions successives et la potasse a été produite ici par une action secondaire.

On a successivement les deux réactions ci-dessous :

$$SO^4K^2 + H^2O = SO^4H^2 + O + 2K;$$
$$2K + 2H^2O = 2KOH + 2H.$$

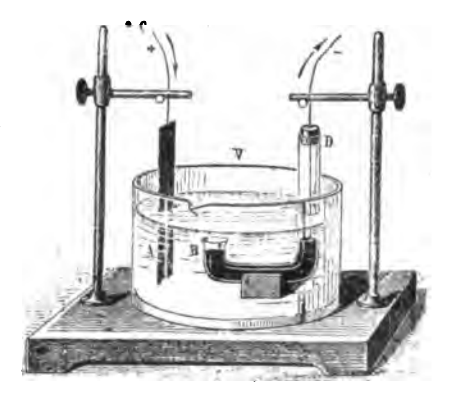


Fig. 2. — Electrolyse du sulfate de potassium avec une cathode de mercure.

Il est du reste facile de prouver que tout se passe bien dans ces conditions en se servant d'un dispositif d'expérience un peu différent du précédent : on place le sulfate de potassium dans un cristallisoir V (fig. 2) où l'électrode négative est constituée par une colonne de mercure B contenue dans un tube recourbé D. Le potassium métallique, au lieu de se combiner avec l'hydrogène et l'oxygène de l'eau pour donner de la

potasse, formera directement un alliage avec le mercure, c'est-à-dire un amalgame de potassium qu'il sera ensuite facile de distiller pour recueillir le potassium métallique. Dans ce cas, il n'y a pas formation d'hydrogène, l'amalgame ne décomposant l'eau que lorsqu'il est très riche en potassium.

Pour expliquer tous ces phénomènes curieux relatifs à la décomposition des composés chimiques par le courant électrique, il a fallu émettre bien des hypothèses et effectuer de nombreux essais avant de pouvoir formuler des lois concernant les réactions capables de se produire ainsi. Aussi, à l'hypothèse déjà ancienne des atomes des corps chimiques, a-t-on ajouté plus récemment celle des *ions*. Il existe, en effet, deux grandes classes de composés chimiques : ceux qui, en solution, ne laissent pas passer le courant électrique, tels, par exemple, que la plupart des matières organiques et ceux qui le laissent passer, comme les acides et les sels métalliques. On a donné aux premiers le nom de *non-électrolytes* et aux seconds celui d'*électrolytes*.

Si le courant passe à travers une solution aqueuse saline d'électrolyte alors qu'il ne peut traverser l'eau pure, c'est que les atomes composant le sel transportent eux-mêmes l'électricité. On doit donc admettre que dans le phénomène de l'électrolyse, le passage du courant est toujours lié à un transport de la matière. Nous retrouvons ici comme ailleurs la vérité de ce principe que, dans la nature, « rien ne se perd ni rien ne se crée, tout se transforme », la matière et l'énergie demeurant toujours inséparables, d'après la loi de la conservation de l'énergie.

Lois de l'électrolyse. — On donne le nom d'*électrolyse* à l'opération par laquelle on décompose un bain chimique à l'aide du courant électrique ; l'électrode négative, qui est en communication avec le pôle négatif de la source d'énergie, porte généralement le nom de *cathode* et l'électrode positive, reliée à l'autre pôle, le nom d'*anode*. Nous allons voir quelles sont les raisons de ces dénominations.

Sans nous occuper de toutes lois qui ont été établies avec plus ou moins de justesse pour expliquer les phénomènes d'électrolyse, nous mentionnerons cependant la théorie de Svante Arrhénius et

les lois de Faraday, la première expliquant correctement un grand nombre de faits, et les secondes établissant les lois des décompositions électrochimiques.

Prenons un bac à électrolyse (fig. 3) contenant une solution de chlorure de potassium et, à l'aide d'une anode A et d'une cathode C plongeant dans ce liquide, faisons arriver un courant électrique dans l'appareil ainsi constitué. Une fois l'expérience en marche, un petit nombre de molécules de chlorure de potassium KCl resteront combinées, intactes, de sorte qu'il est possible de les représenter schématiquement par deux cercles tangents, l'un des cercles représentant le potassium et l'autre le chlore ; ces molécules sont électriquement neutres, c'est-à-dire qu'elles sont incapables de convoyer le courant. Mais comme le chlorure de potassium est à l'état dissous, c'est-à-dire en solution étendue, dans le cas de l'expérience, on peut admettre que la masse du dissolvant agissant sur les molécules, les divise pour les séparer en *ions* K, chargés d'électricité positive et attirés par l'électrode négative ou cathode, où ils se déchargent, et en *ions* Cl négatifs qui se portent à l'électrode positive, selon la règle des attractions et des répulsions électriques.

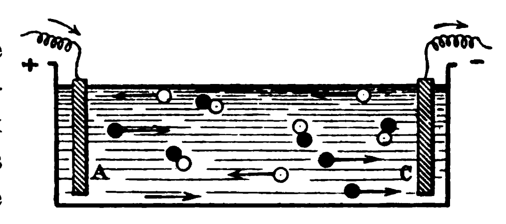


Fig. 3. — Mouvement des ions au cours d'une décomposition électrolytique.

On donnera le nom de *cathions* aux ions de potassium formés à la *cathode* et le nom d'*anions* aux ions de chlore dégagés à l'*anode*. On peut dès lors représenter cette dissociation par la formule suivante :

$$\underset{\text{Electrolyte}}{KCl} = \underset{\text{Cathion}}{K} + \underset{\text{Anion}}{Cl.}$$

Au sein du liquide électrolytique, il se fait un double cheminement des ions vers les électrodes comme le représentent les petites flèches indiquées sur la figure. C'est le courant lui-même qui ordonne et dirige la marche des ions constituant l'électrolyte, mais, suivant la théorie d'Arrhénius, il ne décompose pas le sel, et ne sépare pas les atomes combinés : il les trouve séparés.

De nombreuses contestations se sont élevées contre la théorie d'Arrhénius, car on peut se demander, pour le cas du chlorure de potassium par exemple, comment il se fait que du chlore libre puisse exister dans le liquide alors qu'aucune de ses réactions ne peut l'y déceler? Comment, de même, du potassium peut-il exister au sein de l'eau, puisque l'expérience montre que ce métal se décompose immédiatement au contact de ce liquide, pour donner de la potasse? Arrhénius répond à cela que le chlore chimique, c'est-à-dire celui qui donne les réactions bien connues, n'est pas constitué par des atomes libres ou ions de chlore Cl; c'est une molécule de chlorure de chlore Cl^2 ; le véritable atome serait libre, autant que le permet son équilibre avec l'ion inverse. L'ion de potassium est également un atome libre chargé positivement, et non le potassium que nous connaissons en chimie pure.

« Le fait d'une dissociation électrolytique, dit M. Etard, paraît d'ailleurs réel. En effet, nous savons que l'eau pure ne conduit absolument pas le courant électrique ; l'acide chlorhydrique liquéfié est aussi un isolant. Mais, dès qu'on met quelques molécules d'un de ces isolants dans l'autre, la conductibilité électrique apparaît ; il s'est donc bien produit là quelque chose de nouveau. D'après Arrhénius et son École, ce sont les acides, les bases et les sels que les chimistes ont coutume de considérer comme les plus stables qui sont complètement ou presque complètement dissociés en *ions ;* c'est même pour cela qu'ils sont des acides forts ou des sels stables. Les sels réputés peu stables, comme le chlorure de mercure par exemple, sont à peine dissociés en ions et conduisent peu.»

Cette théorie des ions en mouvement dans les liquides est une forme de l'hypothèse cinétique, l'ion y tenant le rôle de la particule mobile des gaz de la molécule gazeuse.

Faraday a formulé un ensemble de lois regardées encore aujourd'hui comme très acceptables et qui concernent les rapports des quantités de matière décomposées par le passage du courant et l'intensité de celui-ci. Elles peuvent être énoncées de la manière suivante :

PREMIÈRE LOI. — *La quantité de substance décomposée dans un intervalle de temps donné est proportionnelle à l'intensité du cou-*

rant pendant ce temps, ou, en d'autres termes, à la quantité d'électricité qui traverse le liquide.

DEUXIÈME LOI. — *Lorsqu'un même courant agit simultanément sur une suite de dissolutions, les poids des éléments séparés dans chacune d'elles sont dans le même rapport que leurs équivalents chimiques.*

TROISIÈME LOI. — *L'action électrolytique est indépendante de la position relative de la pile et de l'électrolyte.*

QUATRIÈME LOI. — *Il y a autant d'équivalents chimiques de zinc dissous dans chaque élément de pile qu'il y a d'équivalents chimiques de métal mis en liberté dans chaque électrolyte faisant partie du circuit.*

On peut énoncer la loi de Faraday, en tenant compte de la valeur des ions, d'une manière un peu différente, en disant que « *lorsqu'une même quantité d'électricité traverse plusieurs électrolytes en série, le nombre des valences rompues est le même dans chacun d'eux* ». C'est ainsi qu'il faudra la même quantité d'électricité pour décomposer 74,5 grammes de chlorure de potassium et 170 grammes de nitrate d'argent.

Considérant cette loi de Faraday, d'après laquelle des quantités d'électricité égales à 96 540 coulombs sont nécessaires pour dissocier une combinaison quelconque conductrice et l'adaptant également à la théorie des ions, Ostwald l'a énoncée de la manière suivante :

« *Tout mouvement d'électricité dans un électrolyte n'a lieu qu'avec mouvement simultané des ions, et de façon qu'avec des quantités égales d'électricité se meuvent des quantités chimiquement équivalentes des différents ions. Par conséquent, des quantités équivalentes de différents ions ont une même capacité d'énergie électrique.* »

M. Helmholtz ajoute à cela qu'avec chaque valence de 1 molécule-gramme d'un ion est transportée dans chaque direction, pendant le travail électrolytique, une quantité d'électricité égale à 96 540 coulombs. Cet énoncé est comme la conséquence ou mieux, la réciproque de la proposition précédente. Ajoutons enfin qu'on

désigne sous le nom d'*équivalents électrochimiques* les quantités en poids des substances qui sont séparées des électrolytes par un coulomb pendant une seconde, c'est-à-dire par un ampère, ou qui passent à l'état d'ions dans ce même laps de temps.

Nous avons groupé dans le tableau ci-dessous les équivalents électrochimiques de quelques corps simples, métalloïdes et métaux, qui paraissent présenter le plus d'intérêt au point de vue qui nous occupe; nous avons également indiqué, dans ce même tableau, les poids atomiques et les valences de ces corps.

ÉLÉMENTS	POIDS atomiques.	VALENCES	ÉQUIVALENTS ÉLECTROCHIMIQUES	
			Pour 1 coulomb.	Pour 1 amp.-heure.
			mgr.	gr.
Aluminium	27,0	3	0,0935	0,337
Antimoine	119,6	3	0,414	1,492
Argent	107,66	1	1,118	4,025
Calcium.	39,9	2	0,207	0,746
Carbone.	11,97	4	0,0311	0,112
Chlore	35,36	1	0,367	1,322
Hydrogène	1	1	0,0104	0,037
Magnésium	24,3	2	0,126	0,454
Manganèse.	54.8	2	0,284	1,022
Or	196,8	3	0,681	2,452
Oxygène.	15,96	2	0,0829	0,298
Phosphore.	30,9	3	0,107	0,385
Potassium.	39,02	1	0,405	1,459
Soufre	31,98	2	0,166	0,598
Zinc	65,1	2	0,338	1,217

Nous n'avons pas fait figurer dans ce tableau les métaux qui ont différentes valences et dont les ions possèdent, par suite, plusieurs capacités de charge. Ainsi, nous aurions eu un cuivre monovalent et un cuivre bivalent, un fer bivalent et un fer trivalent, un étain bivalent et un étain tétravalent; d'une solution de sel de protoxyde de cuivre, il se séparerait 0,656 milligramme de cuivre par le passage d'un coulomb, tandis que d'une solution d'un sel de bioxyde de cuivre, il ne se séparerait que la moitié du poids précédent de cuivre, soit 0,328 milligramme, par le passage d'une même quantité d'électricité. Cela revient à dire que l'ion de cuivre bivalent a une capacité de charge deux fois plus

grande que l'ion de cuivre monovalent et par suite qu'il transporte une quantité d'électricité deux fois plus grande que ce dernier.

Différents procédés utilisés dans l'industrie électrochimique pour la préparation ou la séparation électrolytique des composés ou éléments chimiques. — La préparation électrochimique des corps simples et des composés industriels peut être réalisée par des procédés très différents qui, chacun, s'appliquent à des opérations bien déterminées. Ainsi que nous l'avons vu précédemment, la méthode la plus simple pour provoquer des réactions chimiques concerne l'emploi du courant électrique qui, en décomposant les électrolytes, isole leurs éléments et donnent à ceux-ci la faculté de s'orienter et de se combiner d'une façon différente de celle du début. Cette méthode est même celle qui est le plus généralement employée dans l'industrie, mais elle n'est cependant pas la seule qui soit en usage. En effet, l'étincelle électrique elle-même en traversant certains mélanges gazeux ou même liquides peut produire certaines synthèses chimiques rendues très faciles par l'application en grand de ce procédé; nous verrons, du reste, plus loin qu'on utilise déjà avec succès l'étincelle électrique combinée avec l'arc pour réaliser la synthèse électrochimique de l'acide nitrique, la fabrication de ce composé revenant par cela même à un prix de revient peu élevé.

Mais il est évident que tous les dispositifs ne peuvent pas s'appliquer à la préparation des composés chimiques à l'aide de l'étincelle électrique ; dans chaque cas, il faudra avoir recours à des appareils spéciaux combinés de façon à produire la substance désirée, avec un rendement maximum.

Enfin, on peut se servir encore d'une autre forme de l'énergie électrique se rapprochant, il est vrai, plus de l'étincelle que du courant électrique proprement dit, mais méritant cependant d'être étudiée à part : nous voulons parler de l'effluve. Connue depuis très longtemps, cette forme curieuse de l'électricité n'a encore été utilisée que dans un très petit nombre de préparations et encore ces dernières sont-elles plus du domaine du laboratoire que de celui de l'industrie. Cependant, dans ces dernières années, on

a réalisé de véritables progrès dans la mise en pratique des réactions capables d'être produites par l'effluve et on a pu l'appliquer à la préparation d'un certain nombre de substances chimiques de première importance parmi lesquelles nous ne ferons que citer l'ozone. Les appareils qui ont été imaginés dans le but d'obtenir industriellement ce corps, avec un bon rendement, sont aujourd'hui innombrables et, grâce à cela, on peut avoir de l'ozone très pur à un prix de revient relativement peu élevé, ce qui permet de l'appliquer à toutes sortes d'usages.

Emploi du courant électrique pour la préparation des composés électrochimiques. — Sans nous préoccuper pour le moment des différents appareils que l'on peut employer pour produire de l'énergie électrique sous forme dynamique en vue de la décomposition des électrolytes et qui seront étudiés plus loin, nous allons rappeler brièvement quels sont les principaux éléments qu'il est utile de connaître relativement à la nature et à l'emploi du courant électrique.

Un courant électrique est caractérisé par deux facteurs principaux : sa *différence de potentiel* ou tension et son *intensité* ; ces deux éléments suffisent à le définir et en déterminent la puissance.

Dans ces dernières années, on a beaucoup cherché à faciliter la compréhension des phénomènes électrodynamiques en les comparant à ceux produits par l'énergie hydraulique. Cette méthode d'étude, qui rend de grands services pourvu qu'on n'en abuse pas, permet d'éclaircir certaines questions parfois un peu ardues et nous l'emploierons nous-même dans les lignes qui vont suivre afin de mieux faire saisir la nature des phénomènes que nous étudions.

La différence de potentiel prise entre deux points d'un circuit électrique est très justement comparable à la différence de hauteur de deux niveaux hydrauliques, et comme cette dernière, elle mesure la hauteur ou si l'on veut, la tension du courant. Pour mesurer une chute d'eau, nous possédons une unité toute naturelle, qui est le mètre et rien n'est plus clair que de dire : telle chute d'eau a 25 mètres de hauteur, ou encore : telle machine élève l'eau à 25 mètres de hauteur. Eh bien, dans le langage élec-

trique, c'est la même chose ; mais comme le mètre n'est pas une unité capable d'entrer en ligne de compte dans l'approximation des phénomènes électriques, il faut avoir recours à une autre unité. On a choisi pour cela le *volt*, nom bien vague, il est vrai, puisqu'il ne correspond à rien que nous puissions apprécier par nos sens, mais que l'on peut définir en disant qu'une pile hydro-électrique à électrodes de cuivre et zinc produit à peu près une différence de potentiel de 1 volt.

Le volt caractérise donc la tension du courant : un générateur à haute tension est celui qui est capable de produire un grand nombre de volts, ou si l'on veut, qui est capable d'élever l'électricité à une grande hauteur. Ajoutons de suite que cette unité se mesure à l'aide d'appareils appelés *voltmètres* que l'on place en dérivation sur le circuit électrique de la même manière qu'un manomètre est disposé par rapport à la conduite de vapeur sous pression qu'il est chargé de mesurer.

L'intensité du courant caractérise ce dernier de la même façon que le débit ou la quantité d'eau par seconde fait connaître la valeur d'une chute d'eau. Elle fait connaître la quantité d'électricité qui est produite par seconde par le générateur électrique et elle se mesure en *ampères*. Les appareils qui servent à cette détermination portent le nom d'*ampèremètres* et ils s'intercalent en série avec le circuit de manière à être complètement traversés par le courant qu'il s'agit de mesurer.

Ces deux facteurs *tension* et *intensité* sont suffisants par caractériser la force du courant ou plus scientifiquement parlant, pour définir sa *puissance*. En hydraulique, la puissance d'une chute d'eau est égale au produit de sa hauteur par son débit ; de même, en électricité, la puissance d'un courant est égale au produit de son voltage par son intensité.

Mais en électrochimie, on a besoin de connaître d'autres unités, indispensables pour établir le rendement des appareils que l'on utilise. En premier lieu, on doit mentionner le *coulomb*. Cette unité est destinée à mesurer la quantité d'électricité fournie dans une opération électrochimique quelconque, mais sans tenir compte du temps ; elle se rapporte au travail reçu ou fourni par les récipients électrochimiques, tout comme l'intensité se rapporte à la puis-

sance. Un kilogramme d'eau tombant d'une hauteur de 1 mètre rend disponible une certaine quantité d'énergie que l'on appelle en mécanique un *kilogrammètre* ; de même, un coulomb tombant d'une hauteur de 1 volt rend disponible une quantité d'énergie que l'on appelle le *joule*.

Ces quantités, différence de potentiel et intensité, doivent être complétées par l'évaluation d'une grandeur qui a une grande importance dans la mise en action du courant électrique et qui caractérise le conducteur sur lequel agit le courant, que ce conducteur soit constitué par un corps métallique ou par une substance solide quelconque conductrice (charbon) ou encore par un liquide (sel ou acide) à décomposer. Cette grandeur est la *résistance* du circuit; elle est comparable au frottement exercé par l'eau qui se meut dans une conduite et comme elle, elle entraîne la perte d'une certaine quantité d'énergie sous forme de chaleur. Elle se mesure en *ohms*, l'ohm étant égal à la résistance d'un fil de cuivre recuit qui aurait environ 50 mètres de longueur et 1 millimètre de diamètre.



Fig. 4. — Ohm étalon industriel.

L'*ohm étalon* ou *ohm international* correspond exactement à la résistance d'une colonne cylindrique de mercure ayant une longueur de 106,3 cm. et une masse de 14,4522 gr. à la température de 0°. Les *ohms étalons* que l'on rencontre dans le commerce (fig. 4) ont sensiblement la même valeur.

Ces trois unités, différence de potentiel, intensité et résistance, étant ainsi définies, il est possible de montrer leurs rapports en les rapprochant l'une de l'autre. Si nous appelons e la différence de

potentiel, mesurée en volts, qui existe entre deux points d'un circuit entre lesquels ne se trouvent ni générateurs ni récepteurs, R la résistance, mesurée en ohms, qui sépare ces deux points et I l'intensité du courant mesurée en ampères, nous aurons :

$$e = RI \quad \text{ou} \quad I = \frac{e}{R}.$$

Ces formules constituent la *loi d'ohm*, que l'on peut énoncer ainsi : « *La différence de potentiel qui existe entre deux points d'un circuit électrique entre lesquels ne se trouvent ni générateurs ni récepteurs est égale au produit de l'intensité du courant par la résistance qui les sépare.* »

Si l'on tient compte de la chaleur dégagée pendant une seconde par le passage du courant dans le même circuit, la puissance disponible entre les deux points du circuit, sera, comme toujours, égale à $e \times I$ watts ; le *watt* étant précisément l'unité de puissance électrique, on recueillera donc, sous forme de chaleur $e \times I \times 0{,}24$ calories par seconde, c'est-à-dire, $e \times I$ joules par seconde, et l'on arrive ainsi à cette nouvelle loi que « la *puissance qui apparaît entre deux points d'un circuit sous forme de chaleur, est égale au produit de la résistance qui existe entre ces deux points par le carré de l'intensité. Cette puissance correspond à un dégagement de chaleur égal à* $R \times I^2 \times 0{,}24$ *calories par seconde* ».

On a, en effet :

$$e = R \times I$$

ou encore :

$$e \times I = R \times I \times I = R \times I^2$$

d'où

$$\text{Puiss.} = R \times I^2 \times 0{,}24 \text{ calories par seconde.}$$

En électrochimie, il faut tenir compte, dans l'évaluation de la résistance du circuit, non seulement de la résistance morte du circuit, si l'on peut ainsi parler, c'est-à-dire de celle qui concerne la partie métallique de l'ensemble ou celle du générateur, mais aussi de celle de l'électrolyte, qui présente une grande importance dans la pratique. Cela est essentiel, car la plupart des liquides soumis à l'action du courant présentent une force contre-électromotrice variable qui amène bien des changements dans les résul-

tats obtenus et qu'il est nécessaire de connaître avant de mettre l'opération en marche.

Si comme précédemment, nous désignons par I l'intensité du courant, par e la différence de potentiel aux bornes de la source d'énergie électrique et par e' la force contre-électromotrice de l'électrolyte, nous aurons :

$$I = \frac{e - e'}{R},$$

R désignant la résistance totale du circuit.

Une décomposition continue d'un électrolyte n'est possible, le maximum de concentration des substances séparées aux deux électrodes étant atteint, qu'à partir d'une force électromotrice déterminée. Le Blanc, qui a déterminé expérimentalement le minimum de force électromotrice nécessaire pour la décomposition d'un certain nombre d'électrolytes, a obtenu les résultats indiqués dans le tableau suivant :

ÉLECTROLYTES	VOLTS	ÉLECTROLYTES	VOLTS
SO^4Zn	2,35	AzO^3Ag	0,70
Br^2Zn	1,80	SO^4Cd	2,03
SO^4Ni	2,09	Cl^2Cd	1,08
Cl^2Ni	1,85	SO^4Co	1,92
$(AzO^3)^2Pb$	1,52	Cl^2Co	1,78

Si donc on se sert, pour l'électrolyse de ces sels, d'une force électromotrice inférieure à celle des chiffres indiqués ci-dessus, l'opération électrolytique ne s'effectuera que très irrégulièrement, quelquefois pas du tout, et en général il ne se séparera du métal contenu dans le sel que des quantités insignifiantes ou impondérables de matière. Mais une fois cette force électromotrice atteinte, la décomposition du sel marchera d'autant plus rapidement que l'intensité du courant ou mieux, la densité par unité de surface, sera plus grande. Nous verrons cependant plus loin qu'il est avantageux, dans la plupart des cas, d'employer des densités de courant modérées, si l'on veut obtenir des produits ayant une parfaite homogénéité.

Emploi de la décharge électrique sous forme d'étincelles pour la préparation des composés électrochimiques. — Lorsqu'on produit, d'une manière quelconque, une différence de potentiel entre les deux armatures d'un condensateur, en augmentant graduellement la tension, il arrive un moment où, la rupture se produisant, l'étincelle se traduit par un trait de feu accompagné d'un bruit sec dû à l'ébranlement du milieu. Cette étincelle porte différents noms suivant l'aspect physique sous lequel elle se présente : c'est ainsi qu'elle peut être qualifiée d'*aigrette* lorsqu'elle possède l'aspect d'une gerbe lumineuse ; on l'appelle *pluie de feu* lorsqu'elle est formée par un ensemble de petites étincelles se mouvant avec rapidité.

Au point de vue de sa forme et de sa longueur, l'étincelle est très variable : elle est presque toujours rectiligne lorsqu'elle se produit à une faible distance ; elle affecte au contraire une forme sinueuse ou en zigzag lorsque la distance à parcourir est grande. Pour une tension déterminée, la longueur de l'étincelle dépend de la forme des conducteurs entre lesquels elle éclate et de la pression du gaz à l'intérieur duquel elle prend naissance. C'est ainsi que si l'on fait jaillir l'étincelle électrique dans un milieu quelconque, à la pression ordinaire ou dans un milieu très raréfié, on produira des effets extrêmement différents dans les deux cas. Par la compression de l'air, il y a diminution de la distance explosive, et par la raréfaction, il y a, au contraire, accroissement de la longueur de l'étincelle jusqu'à une limite déterminée, cette longueur diminuant ensuite lorsque le minimum de pression est atteint.

Lorsqu'on provoque une décharge disruptive dans le vide, c'est-à-dire lorsqu'on produit le retour brusque à l'état neutre d'un système de corps électrisés, l'étincelle cesse complètement. Mais si, au contraire, la décharge s'effectue dans un gaz sous pression constante, entre deux électrodes pointues, l'étincelle s'accroît en longueur beaucoup plus rapidement que la différence de potentiel des conducteurs. Il n'y a donc pas un rapport constant entre ces deux valeurs.

La manière la plus simple de produire des aigrettes lumineuses consiste à approcher le doigt du conducteur d'une machine sta-

tique : on obtient alors, non pas une étincelle rectiligne unique, mais une étincelle consistant en un trait lumineux irrégulier qui se résout, en éloignant le doigt, en une série d'étincelles plus minces, puis se transforme en une sorte de faisceau épanoui de fibres lumineuses qui constituent précisément l'aigrette.

Ce phénomène peut être mis en évidence d'une façon bien plus sensible, en munissant l'un des conducteurs d'une machine électrique en activité, de pointes ou d'arêtes aiguës. Si l'appareil est placé dans l'obscurité, on voit nettement s'échapper de chaque pointe une aigrette lumineuse plus ou moins colorée, suivant la nature du métal constituant le conducteur, et l'on perçoit en même temps un bruissement particulier ainsi qu'un mouvement de l'air, auquel on a donné, à très juste titre, le nom de vent électrique.

On peut expliquer ce dernier phénomène en admettant que les molécules gazeuses qui s'électrisent au contact de chaque pointe sont rejetées vers les conducteurs voisins. Nous verrons plus loin comment on peut passer du phénomène de l'étincelle à celui de l'effluve par transition insensible, et quelle différence il y a entre les actions produites par ces deux catégories de phénomènes, malgré leur point de départ semblable.

Décharge disruptive dans les électrolytes. — Lorsqu'on provoque dans des électrolytes très conducteurs des oscillations électriques de 350 à 400 mètres de longueur d'onde, c'est-à-dire vibrant un peu moins de un million de fois par seconde, on constate que les propriétés de ces électrolytes sont profondément modifiées. Dans des conditions convenables, il jaillit des étincelles disruptives extrêmement puissantes qui montrent que pour des oscillations de cet ordre de fréquence, l'électrolyte se comporte à peu près comme un diélectique.

D'après MM. Broca et Turchini, on ne peut pas produire d'étincelles actives dans un électrolyte ; mais lorsqu'il y a une étincelle active dans le circuit et que la distance est convenable, il s'en produit également dans l'électrolyte et elle présente tous les caractères de l'activité : elle montre nettement qu'il s'agit bien là d'un phénomène disruptif.

Lorsqu'on se sert, comme électrolyte, d'eau acidulée, les boules

entre lesquelles doit jaillir l'étincelle ayant 2 centimètres de diamètre, l'éclatement ne se produit que lorsque la dilution de l'acide est inférieure à 1/40 environ; pour des teneurs plus grandes en acide sulfurique, la fréquence étant celle indiquée plus haut, on ne peut obtenir d'étincelle. Mais si l'on remplace les boules métalliques par des fils conducteurs, les conditions de l'expérience changent totalement; entre deux fils de cuivre de 3 millimètres de diamètre, terminés par des plans perpendiculaires à l'axe, le phénomène se produit encore pour une concentration égale à 1/7, et, à ce moment, l'étincelle n'est plus bruyante et brillante : c'est une petite étincelle maigre et de couleur rougeâtre.

Si l'on diminue peu à peu la quantité d'acide sulfurique en solution de manière à arriver à l'eau pure, le phénomène devient d'une puissance excessive. Avec de petites pointes en regard à 2 ou 3 millimètres l'une de l'autre, placées dans un cristallisoir ayant environ 15 centimètres de diamètre et rempli d'eau distillée, on provoque l'éclatement de ce cristallisoir en sept ou huit morceaux, avec projection d'eau à une grande hauteur. En remplaçant l'acide sulfurique par du sulfate de cuivre, on obtient entre les deux mêmes fils de cuivre une étincelle extrêmement brillante, même pour une solution de sulfate concentrée à 24 p. 100.

Au cours de recherches sur cette question, M. Johnson a agi un peu différemment, en faisant usage d'électrodes à la Wollaston, ce qui permet de faire éclater les étincelles d'une électrode indépendamment de l'autre, la distance explosive étant fournie par le gaz dégagé autour de la pointe de platine et l'étincelle se produisant entre cette pointe et le fluide. Pour produire ces décharges, M. Johnson a employé successivement une bobine d'induction, un transformateur de Tesla et enfin un résonateur de Blondlot.

Dans ce dernier cas, la décharge est tout entière supprimée. En se servant d'une bobine d'induction, on observe que le dégagement des gaz hydrogène et oxygène, provient uniquement du courant induit à la rupture; mais le courant induit à la fermeture n'exerce aucune action électrolytique visible, ce que l'on peut du reste constater facilement en fermant et en interrompant le circuit primaire, à la main. Les effets électrolytiques provoqués

par la décharge proviennent évidemment des oscillations dont le courant induit est accompagné, mais non pas d'une action alternative des deux courants induits.

Au lieu d'avoir recours aux appareils puissants que nous venons d'indiquer pour produire des décharges dans un électrolyte, on peut utiliser un procédé général très simple qui donne infailliblement des étincelles dans les électrolytes et qui consiste principalement à réduire autant que possible les deux surfaces des conducteurs métalliques entre lesquelles passe la décharge dans le liquide et à employer un des modes connus de la décharge électrique : bouteilles de Leyde et machine électrique combinées à un excitateur à boules et à un excitateur à liquide.

On se sert de deux bouteilles de Leyde isolées, d'après le dispositif indiqué par M. Bagard, et on relie leurs armatures internes respectivement aux deux pôles d'une machine électrique et aux deux branches d'un excitateur à boules ordinaire, qui fonctionne dans l'air. Les armatures externes sont reliées directement aux branches de l'excitateur à liquide. Grâce à la conduction du liquide, ce dernier maintient l'égalité des potentiels de ces deux armatures, lors de leur charge qui est relativement lente. Mais lorsque l'excitateur à boules est réglé pour un potentiel explosif suffisant, la décharge brusque qui tend à se produire entre les armatures externes, lorsqu'il éclate une décharge entre les armatures internes, ne peut plus se faire par simple conduction électrolytique et une étincelle éclate à travers le diélectrique.

Au contraire, avec un excitateur à surfaces métalliques très grandes, non isolées du liquide, la décharge se produit uniquement par conduction, grâce à la grande section offerte par le liquide au flux électrique. L'excitateur à liquide peut donc être placé dans un circuit indépendant; en modifiant la distance explosive de l'excitateur ordinaire à boules, on obtient à volonté des étincelles grêles ou des étincelles nourries, très lumineuses et bruyantes dans le liquide.

Dans les solutions les plus conductrices de sulfate de cuivre ou d'acide sulfurique, la distance explosive peut être portée à 3 millimètres et plus ; l'étincelle a une coloration qui dépend naturellement de la substance dissoute ; par exemple, avec une

solution d'acide sulfurique, on reconnaît la teinte qui caractérise une décharge à travers l'hydrogène.

La figure 5 représente deux photographies d'étincelles obtenues au moyen de l'interrupteur de Caldwell. Comme on le sait, cet interrupteur présente dans ses grandes lignes extérieures beau-

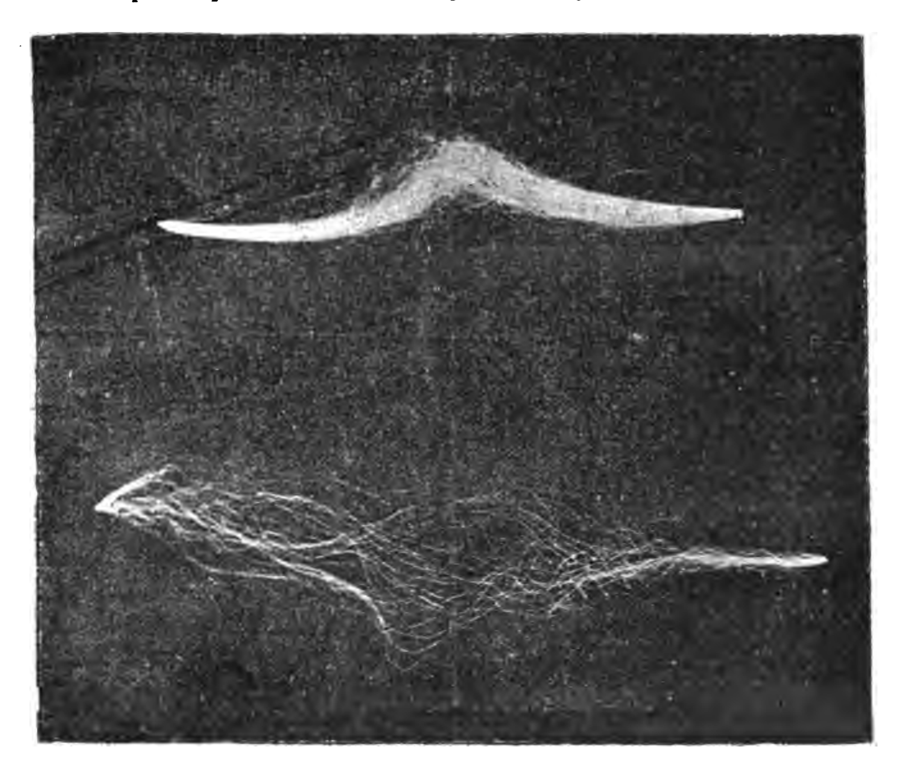


Fig. 5. — Photographies d'étincelles obtenues au moyen de l'interrupteur de Caldwell.

coup de points communs avec celui de Wehnelt, mais il a sur ce dernier l'avantage d'être plus simple. La partie supérieure de la figure représente une étincelle de 17 millimètres de longueur et la partie inférieure une étincelle ramifiée de 20 millimètres. Dans les deux cas, la fréquence des interruptions était de 200 à 250 environ par seconde.

Emploi de l'effluve pour la production des réactions électrochimiques. — L'effluve est une décharge silencieuse qui se pro-

duit dans un milieu gazeux, sur une étendue appréciable et sans chaleur apparente ; dans l'obscurité, elle se manifeste sous l'aspect d'une faible luminosité.

Pour montrer le véritable caractère de cette forme curieuse de la décharge électrique et son rapport avec l'étincelle proprement dite et l'aigrette, prenons l'appareil connu sous le nom d'œuf électrique, constitué par un globe de verre dans lequel on peut faire le vide et où deux tiges de laiton terminées chacune par une boule peuvent être approchées ou écartées l'une de l'autre et faisons le vide dans cet appareil à 1 ou 2 millimètres au moins, après l'avoir mis en communication avec les deux pôles d'une bobine d'induction de Ruhmkorff. Nous voyons immédiatement une belle traînée lumineuse ou lueur se produire d'une boule à l'autre et qui semble se diriger dans le sens du pôle positif au pôle négatif de l'œuf. Le pôle positif présente d'ailleurs plus d'éclat que l'autre et sa lumière est rouge de feu tandis que celle du négatif est faible, violacée et semble se prolonger tout le long de la tige négative.

Naturellement, l'aspect de la couleur de la lueur varie avec la nature du gaz introduit dans l'œuf et son degré de raréfaction. Dans les gaz très raréfiés, la lueur proviendrait, d'après les dernières hypothèses formulées à ce sujet, du choc des molécules mises en mouvement par le passage de la décharge.

Si l'on remplace l'œuf électrique par un tube dans lequel on fait un vide presque parfait après y avoir introduit un gaz quelconque, mais de nature connue, les deux extrémités du tube étant terminées intérieurement et extérieurement par des fils de platine en relation avec les deux pôles d'une bobine d'induction, on obtient une lumière d'un caractère spécial, apparaissant sous forme de couches ou zones alternativement brillantes et obscures : c'est le phénomène de la *stratification*.

L'effluve peut être obtenue à l'aide des diverses sources d'énergie électrique connues ; on peut employer la *pile* pour obtenir une différence de potentiel constante, la *machine électrostatique* pour obtenir une différence de potentiel variable mais toujours de même sens, la *bobine d'induction* ou encore le courant alternatif fourni par un transformateur pour produire une différence de potentiel alternative et variable.

Dans le cas le plus simple où l'effluve est obtenue à l'aide d'une source électrique à potentiel constant, les caractères de l'effluve varient encore, suivant un certain nombre de facteurs dont les principaux sont : la différence de potentiel, la pression du gaz, la nature et la distance des électrodes, la nature du gaz, la température.

M. Bouty, à qui la science française doit un grand nombre de recherches sur cette belle question, a utilisé dans ses essais, des vases en verre mince, de forme plate et circulaire ; ces vases étaient disposés horizontalement entre les deux lames d'un condensateur chargé à l'aide d'une batterie de petits accumulateurs pouvant fournir jusqu'à 15 000 volts. Tout l'appareil était entouré d'une caisse métallique dans laquelle une petite ouverture permettait d'examiner l'effluve dans l'obscurité, afin de pouvoir mieux se rendre compte des phénomènes produits.

Après avoir étudié l'action de la décharge silencieuse sur un grand nombre de gaz, parmi lesquels nous ne ferons que citer l'hydrogène, l'azote et l'acide carbonique, ce savant a constaté que, dans un certain nombre de cas seulement, on peut comparer la décharge sous forme d'effluves à la décharge sous forme d'étincelles, mais que l'effluve conserve un caractère particulier dans un grand nombre de circonstances.

Des recherches de M. Bouty, il ressort d'une façon générale que, pour l'effluve comme pour l'étincelle ou pour l'arc voltaïque, il n'y a transport d'électricité que s'il y a transport de matière. Lorsque les électrodes sont métalliques, les molécules qui transportent les charges électriques sont elles-mêmes métalliques ; lorsque, au contraire, un diélectrique est interposé entre les deux électrodes, le transport de la matière se limite à un échange entre les gaz libres et la couche gazeuse adhérente au diélectrique.

Lorsqu'on utilise l'effluve pour produire des combinaisons endothermiques, on doit avoir recours à des dispositifs particuliers permettant d'opérer à basse température et de soustraire les combinaisons à l'action directe des électrodes. Jusqu'à ce jour, les rendements pratiques obtenus dans ces conditions sont extrêmement faibles dans la plupart des cas, car ils ne dépassent généralement pas 2 à 3 p. 100.

Les recherches de M. Albert Nodon sur ce sujet permettent cependant de supposer que les rendements de l'effluve peuvent être augmentés dans de fortes proportions lorsqu'on soustrait les masses gazeuses à l'action décomposante des électrodes, au moyen d'une cloison poreuse. En utilisant, par exemple, des cloisons en tissu poreux d'amiante, au milieu desquelles circulent les gaz à effluver, on soustrait ces gaz à l'ionisation des électrodes et à l'élévation de température qui se manifeste à leur surface ; on évite aussi de cette manière les décompositions inverses qui abaissent toujours les rendements.

On obtient également de bons résultats en effectuant la décharge électrique lente au sein même des gaz à combiner en présence d'électrodes liquides sur lesquelles se fixent les combinaisons chimiques. Si l'on choisit convenablement la nature des électrodes liquides, de façon à former des combinaisons liquides ou solides avec les produits effluvés, on favorise de même dans une large mesure le fonctionnement de l'appareil.

Électrolyse sous pression. — M. Etard a imaginé un appareil destiné à l'électrolyse sous pression et qui se compose d'un tube

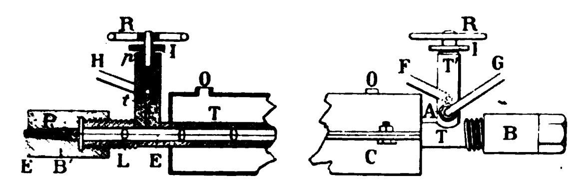


Fig. 6. — Appareil de M. Etard pour l'électrolyse sous pression.

en acier T (fig. 6) de 4 centimètres environ de diamètre extérieur, de 2 centimètres de diamètre intérieur et de 65 centimètres de longueur. A ses deux extrémités, il est fermé par des bouchons à vis B et B' ; l'un de ces bouchons, B', est traversé par un fil de platine servant d'électrode E, dont l'isolement par rapport à la masse de l'appareil est assuré au moyen d'une pièce tronconique P. en émail. Ce fil est maintenu à une certaine distance du tube T, qui constitue la seconde électrode, au moyen de perles L en émail isolant.

Pour assurer la circulation des liquides, on se sert d'un dispositif

spécial, constitué par deux tubes t et T′, vissés dans le tube principal; ces tubes sont munis de robinets à pointeau p, garnis de presse-étoupes I et pouvant être manœuvrés par une roue R; les tubes H et F communiquent avec un appareil à pression et avec un récipient destiné à recueillir le liquide électrolysé. Un ajutage A communique avec un manomètre, servant à mesurer la pression à l'intérieur de l'appareil, par l'intermédiaire du tube G. Une enveloppe G permet, en outre, de maintenir l'appareil à une température déterminée, par un dispositif quelconque, tel qu'un bain d'huile, un bain d'air, etc. Enfin trois tubes O servant à introduire des thermomètres au commencement ou en cours de l'expérience permettent de se rendre compte à chaque instant de la température de l'électrolyte.

Variations de la résistance d'un électrolyte dans un champ magnétique. — D'après M. Bagard, la résistance d'un conducteur liquide varie dans un champ magnétique. Pour étudier cette variation, on donne à la partie du conducteur qui se trouve dans le champ la forme d'un anneau engendré par la révolution d'un rectangle autour d'un axe parallèle à l'un de ses côtés et l'on fait coïncider cet axe avec celui de l'électro-aimant. De plus, cet anneau, interrompu sur une petite longueur, se raccorde à ses deux extrémités avec deux tubes contenant le même liquide que lui. Aux extrémités opposées de ces tubes, on fixe de larges électrodes destinées à amener le courant dans l'électrolyte.

Les électrodes étant reliées aux deux pôles d'une batterie d'accumulateurs, on observe l'intensité au moyen d'un galvanomètre mis en dérivation sur une faible résistance prise dans le circuit; un galvanomètre Deprez-d'Arsonval convient très bien pour cette opération.

Ceci étant dit, prenons une solution de sulfate de cuivre de 0,25 molécules-grammes de ce sel par litre d'eau et constituons l'anneau liquide par une couronne circulaire ayant un diamètre moyen de 44 millimètres, une largeur de 14 millimètres et une épaisseur de 7 millimètres. Plaçons-le dans le champ d'un électro-aimant de Faraday, au milieu de l'espace compris entre deux

surfaces polaires cylindriques de 7 centimètres de diamètre, distantes de 1 centimètre.

Avant d'exciter l'électro-aimant, on fait passer dans l'électrolyte, pendant plusieurs heures, le courant de 20 accumulateurs. puis on établit un champ d'environ 5 000 unités C. G. S. Le galvanomètre accuse alors une augmentation brusque de la résistance du conducteur liquide, égale à 0,0094 de sa valeur primitive, lorsque le sens du champ est tel que l'action électromagnétique exercée sur le courant soit centripète et à 0,0140 de cette même valeur pour le sens opposé. Les mêmes effets ont lieu lorsqu'on inverse le sens du courant dans l'anneau.

Ainsi donc et d'une manière générale, la résistance de l'anneau liquide augmente lorsqu'on établit le champ et cette augmentation est plus grande quand la force électromagnétique est centrifuge que lorsqu'elle est centripète. D'après Bagard, la déviation des lignes de flux observée dans les lames liquides semble due à une action directe de l'aimant sur le courant, ou mieux sur les ions qui le transportent, déterminant une déformation des trajectoires des ions, dans des milieux de résistivité constante et uniforme.

Cette augmentation de résistance d'un électrolyte est du reste conforme à la théorie des actions électromagnétiques, l'aimant exerçant réellement sur l'élément de courant lui-même une action conforme à la règle d'Ampère. En effet, d'une part, quel que soit le sens du champ magnétique, le déplacement des lignes de flux résultant de cette action doit avoir pour effet de réduire la section du flux dans l'anneau, d'où une première cause d'augmentation de la résistance. D'autre part, la longueur moyenne des lignes du flux doit être plus grande lorsque l'action électromagnétique est centrifuge que lorsqu'elle est centripète ; de là, une nouvelle cause de la variation de la résistance qui, de ce fait, doit naturellement augmenter dans le premier cas et diminuer dans le second.

Ainsi donc, la résultante de ces deux effets doit être, comme le montre du reste l'expérience, une augmentation de résistance du liquide électrolytique, différente simplement suivant le sens du champ magnétique.

Emploi du courant alternatif pour la production des réactions électrolytiques. — Jusqu'à ces dernières années, on s'était presque uniquement servi de courant électrique continu pour produire des réactions électrochimiques et l'on a même souvent répété que l'électrolyse ne peut avoir lieu si l'on substitue au courant continu le courant alternatif. Les récents travaux de Brochet et Petit sur cette importante question ont cependant montré que l'électrolyse par courant alternatif est parfaitement possible, mais qu'il convient d'employer pour cela des dispositifs appropriés aux réactions que l'on veut produire.

Le Blanc et Schick, qui ont étudié la dissolution de certains métaux et particulièrement celle du cuivre dans le cyanure de potassium, sous l'influence du courant alternatif, en faisant varier la fréquence par minute de 0,5 à 20000, ont montré que le rendement, presque quantitatif au début, tendait ensuite vers zéro. MM. Brochet et Petit de leur côté, comparant l'effet du courant sinusoïdal au courant produit dans l'expérience précédente en changeant périodiquement le sens d'un courant continu à l'aide d'un commutateur, ont répété les essais de Le Blanc et Schick et ils ont trouvé des résultats analogues aux leurs, à cette différence près que les derniers rendements, du même ordre de grandeur, étaient cependant plus faibles.

Cherchant l'application du courant alternatif, MM. Brochet et Petit ont déterminé la limite de solubilité du cuivre, laquelle correspond à 1 molécule-gramme pour 8 molécules-grammes de cyanure de potassium. La réaction qui se passe dans ce cas est la suivante :

$$2Cu + 8KCy + 2H^2O = Cu^2Cy^2, 6KCy + 2KOH + 2H.$$

On peut ainsi obtenir en abondance du cyanure de cuivre et de potassium répondant à la formule ci-dessus. Quant au rendement, il ne baisse que lentement et c'est seulement lorsque le liquide est saturé de cuivre que la chute est brusque. On peut donc admettre que le courant sinusoïdal active la dissolution du cuivre dans le cyanure de potassium et qu'il permet de réaliser pratiquement la formation d'un sel déterminé.

Le zinc et le nickel se comportent de la même façon et per-

mettent d'arriver à un sel double de la forme M Cy^2, 2 K Cy. Certains autres métaux, tels que l'argent, le mercure, le plomb, le cadmium, ne donnent sensiblement rien.

Phénomènes de réduction produits par l'action des courants alternatifs. — Influence de la nature des électrodes. — Un courant alternatif dirigé dans des solutions de certains sels produit une réduction plus ou moins complète du sel dissous, lorsque ce sel est réductible. Mais, en règle générale, ce phénomène de réduction ne s'accomplit que si l'on emploie des électrodes facilement oxydables ; il paraît dépendre dans une certaine mesure de la nature de celles-ci comme aussi de la densité du courant et de sa fréquence, ainsi que nous le verrons plus loin. En effet, avec une faible densité de courant, il se produit uniquement le phénomène de dissolution des électrodes, mais il n'y a pas de réduction électrolytique. Au contraire, avec une densité élevée, il y a à la fois dissolution des électrodes et en même temps réduction plus complète du composé dissous. Le métal provenant de l'attaque de ces électrodes se dépose à l'état d'oxyde ou d'hydrate et l'électrolyse passe à son maximum d'oxydation.

Si, par exemple, nous électrolysons une solution d'alun ferrique avec des électrodes de platine, la quantité de fer réduite par l'action du courant alternatif est toujours très faible, et, à la surface des électrodes, on constate la présence d'un dépôt de noir de platine. Mais si nous substituons au platine un autre métal tel que le plomb, l'aluminium ou le cadmium, la réduction devient plus forte dans un même temps, et elle est presque quantitative avec des électrodes de fer.

MM. Pearce et Couchet, à qui l'on doit ces déterminations, ont également établi que les nitrates alcalins sont de même réduits en nitrites, dans une proportion qui varie aussi avec la nature des électrodes et la densité du courant. Le rendement est quantitatif avec des électrodes de cadmium et de zinc, tandis qu'il tombe à une valeur presque nulle avec des électrodes de fer, de cuivre ou de charbon.

Un grand nombre d'autres composés paraissent de même se comporter d'une façon analogue sous l'action du courant alter-

natif : les sels cuivriques sont ainsi réduits à l'état de sels cuivreux et les sels mercuriques à l'état de sels mercureux. Enfin certains composés organiques liquides sont également réduits ; nous ne citerons que le cas de la nitrobenzine, qui est facilement transformée en sel d'aniline.

Influence de la fréquence et de la densité de courant dans l'électrolyse par courant alternatif. — Les premières recherches sur l'électrolyse par courant alternatif, effectuées par de la Rive, ont prouvé que la quantité de produits formés aux électrodes diminuait rapidement lorsqu'on augmentait la fréquence ; cette constatation a été depuis confirmée par tous ceux qui se sont occupés de cette question. MM. Brochet et Petit ont de même montré plus récemment que certains métaux tels que le fer et le platine, employés comme anodes, présentaient sous l'influence d'une série de courants alternativement positifs et négatifs, un maximum de dissolution pour une fréquence déterminée.

Pour étudier cette influence de la fréquence, on peut se servir d'une commutatrice à excitation séparée dont on fait varier la vitesse en agissant sur la tension aux bornes de l'induit ; on peut ainsi employer des courants dont la fréquence est comprise entre sept et cent périodes par seconde, dans le dispositif d'expérience utilisé. MM. Brochet et Petit ont effectué ces expériences dans des conditions identiques, en se servant de tiges de métaux différents, avec une intensité de 1 ampère, correspondant à une densité de courant de 20 ampères par décimètre carré environ.

On peut ainsi constater que le cuivre se dissout d'autant moins, dans une solution de cyanure de potassium à 4 molécules-grammes par litre, que la fréquence est plus élevée (fig. 7). Mais tous les métaux ne se comportent pas de la même façon ; le fer présente un maximum très net. Pour le platine, on peut admettre que, dans les limites des expériences indiquées, la dissolution de ce métal augmente d'une façon régulière au fur et à mesure que l'on élève la fréquence. Le nickel et le cobalt passent par un maximum très net, compris entre 10 et 20 périodes par seconde. Si l'on étudie comparativement l'action de l'acide sulfurique sur le plomb,

on constate qu'entre 7 et 100 périodes par seconde, l'effet de la fréquence est à peu près insensible.

En répétant ces expériences dans le but de déterminer l'influence de la densité de courant dans l'électrolyse par courant alternatif, on arrive à des résultats non moins intéressants et aussi inattendus que dans l'étude de l'influence de la fréquence. Pour effectuer ces essais, on peut se servir de nickel en choisissant une

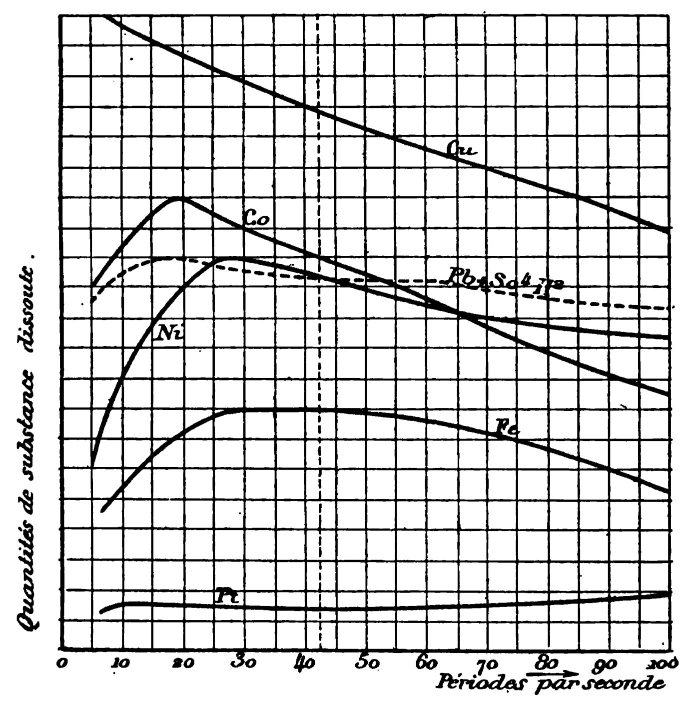


Fig. 7. — Dissolution de quelques métaux dans le cyanure de potassium sous l'action du courant alternatif. Influence de la fréquence.

intensité uniforme de 1 ampère, la durée de l'expérience étant de quinze minutes ; le rapport du poids de métal dissous dans le cyanure de potassium au poids théorique de 0,246 gr. donne le rendement correspondant.

Si l'on calcule d'abord les rendements en fonction de la fréquence pour diverses densités de courant, on remarque que le phénomène se comporte de deux façons différentes suivant la densité de courant employée. Au-dessous d'une valeur limite correspon-

dant à 7 ampères par décimètre carré environ, le rendement, très élevé au début, décroît ensuite dès que l'on augmente la fréquence, et la chute est d'autant plus brusque que la densité de courant est plus faible. Au-dessus de la valeur limite, le rendement, d'abord très faible, s'accroît et passe par un maximum d'autant plus élevé et correspondant à une fréquence d'autant plus grande que la densité de courant est elle-même plus élevée.

Si l'on étudie maintenant la variation du rendement en fonc-

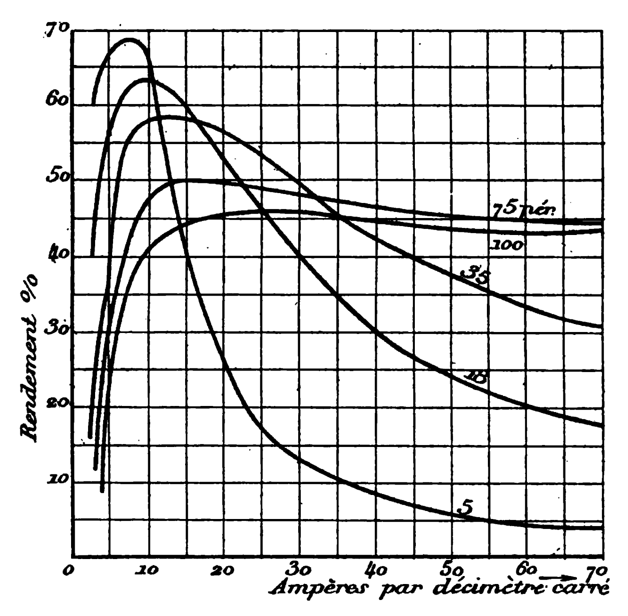


Fig. 8. — Electrolyse par courant alternatif. Variation du rendement en fonction de la densité du courant pour différentes fréquences (nickel).

tion de la densité de courant pour diverses fréquences, on constate qu'au-dessous de 100 périodes par seconde, le rendement s'élève brusquement (fig. 8), passe ensuite par un maximum et décroît d'autant plus rapidement que la fréquence est plus basse.

Mais il est curieux de remarquer que le rendement, dans les expériences précédentes, tend vers une valeur nulle lorsque la fréquence diminue et que la densité de courant augmente ; en effet, une anode de nickel se dissout quantitativement dans le cyanure de potassium ; si l'on augmente la densité de courant, le rendement diminue, mais tend vers une limite de 80 p. 100 environ. Il y a

là une anomalie assez curieuse, le courant continu étant nécessairement identique au courant alternatif de fréquence nulle.

Matériel d'électrochimie. — Usines génératrices et usines électrochimiques. — L'installation d'une usine électrochimique demande la connaissance d'une multitude de facteurs de grande importance et il est indispensable, pour arriver à un prix de revient raisonnable des produits fabriqués, de savoir tirer parti de toutes les circonstances capables de l'abaisser à sa plus faible valeur. C'est pour cette raison que l'emploi des chutes d'eau dans le voisinage des usines électrochimiques rend de réels services aux industriels, pourvu toutefois qu'ils connaissent les procédés permettant de l'utiliser de la façon la plus économique.

D'après M. Côte, le problème de la meilleure utilisation d'une chute d'eau consiste à calculer le rapport qui existe entre l'accroissement des frais à supporter pour rendre l'installation apte à l'utilisation du terme variable de la puissance, c'est-à-dire celui qui dépend de la différence des débits moyen et minimum et la durée de cette variation ; il faut de même connaître la valeur de ce terme. D'une manière générale, les basses chutes, celles dont les chevaux permanents coûtent cher, ont besoin d'une utilisation aussi constante que possible de leur puissance : elles seront donc spécialement destinées à l'alimentation des services publics, aux transports d'énergie pour lumière, etc. Au contraire, les chutes d'eau élevées peuvent rendre un double service : leurs chevaux permanents auront les mêmes emplois que ceux des basses chutes, mais leurs chevaux périodiques, c'est-à-dire ceux correspondant à la période variable du régime de la chute, pourront convenir parfaitement aux applications électrochimiques, quelle que soit la nature de ces dernières. Ordinairement, du reste, l'électrochimie constitue le principal débouché de leur travail.

A l'appui de ces considérations très succinctes sur le rôle de l'énergie hydraulique en électrochimie, nous pouvons citer un exemple pratique emprunté à la région du Dauphiné. On a construit, il y a peu d'années, à Livet (Isère), une usine pouvant se classer parmi celles qui utilisent des chutes de hauteur et de débit moyens, puisqu'elle réalise une différence de niveau de 60 mètres

et qu'elle possède un débit de 12 à 25 mètres cubes d'eau. Cette usine possède des turbines puissantes et, du collecteur de ces turbines, partent cinq prises qui alimentent autant de groupes électrogènes d'une puissance individuelle de 1 250 chevaux et deux petites unités de 175 chevaux pour l'excitation des génératrices et l'éclairage des bâtiments. Les turbines, à axe horizontal, sont du type centripète, à débit constant et à aspiration, et les génératrices sont des alternateurs à induit fixe et à inducteur tournant à 16 pôles, donnant du courant monophasé à 70 volts et 46,6 périodes.

Ce matériel électrogène est consacré à l'électrométallurgie, par la Société Keller, Leleux et C[ie] qui fabrique principalement des ferro-alliages. Une autre partie de la force hydraulique, encore inutilisée incomplètement, doit alimenter la ville de Grenoble. La puissance à fournir à cette ville est voisine de 7 000 chevaux, empruntés à la chute dans ce qu'elle est capable de produire en plus basses eaux.

A l'usine de Rheinfelden, située sur les chutes du Rhin, on peut cependant utiliser, contrairement au principe de la meilleure utilisation des chutes hydrauliques, une basse chute qui fait à la fois, dans d'excellentes conditions économiques, du transport de force et de l'électrochimie. Mais il convient de faire remarquer que cette usine se trouve dans une situation exceptionnelle sous le rapport du prix de revient du cheval-an, ce qui lui a permis d'établir des tarifs très rémunérateurs pour la partie de son énergie qu'elle cède sous forme de force motrice et d'éclairage, et de livrer à bon marché le courant pour l'électrochimie.

L'usine est alimentée par une chute obtenue au moyen d'un barrage établi en travers du Rhin, à un kilomètre en amont ; ce barrage a 198 mètres environ de longueur et il forme déversoir. Le canal, large de 80 mètres, présente une pente régulière de 60 centimètres sur la totalité de sa longueur qui est de 1 kilomètre ; la profondeur de l'eau y varie de 3,70 m. en basses eaux, à 5,30 m, en hautes eaux. Du canal, l'eau arrive dans vingt chambres munies chacune de deux portes tournantes et qui renferment deux turbines calées sur un même arbre vertical et faisant ensemble 840 chevaux au minimum, ce qui donne pour toute l'usine une

puissance de 16800 chevaux environ. Comme machines électriques, on compte vingt génératrices à axe vertical, toutes accouplées directement aux turbines. Pour l'électrochimie, il y a six génératrices à courant continu donnant 90 volts et 6 000 ampères à la vitesse de 55 tours par minute. En plus de ces machines, deux dynamos de 155 volts et 4 000 ampères, tournant à 68 tours par minute, alimentent une fabrique de soude électrolytique ; de même, quatre génératrices de 130 à 140 volts et 4500 ampères, tournant à la vitesse de 68 tours par minute, fournissent du courant continu à l'usine électrochimique badoise de la « Greisheim Electron », située à proximité (150 mètres environ) et qui fabrique du carbure de calcium et de l'hypochlorite de chaux. Le courant de ces douze machines est employé directement aux opérations électrochimiques par les usines auxquelles il est destiné.

Quant au matériel électrique destiné au transport d'énergie, il se compose de trois génératrices triphasées donnant 6800 volts et 59 ampères à la vitesse de 55 tours par minute et de cinq génératrices triphasées de 6 800 volts et 59 ampères, tournant à 68 tours par minute. Grâce à un réseau de distribution convenablement installé, le courant de ces huit machines, distribué dans la région sous forme de force motrice ou de lumière, est transformé en un courant à faible tension qui sert directement aux nombreuses usines de tissage, teinturerie, imprimerie, fabriques de pâte de bois, etc., situées dans le secteur du réseau électrique de Rheinfelden.

Comme on le voit par ces deux exemples, chaque installation hydro-électrique en vue de l'électrochimie et de la production du courant électrique pour transport de force, demande à être étudiée à fond avant d'être décidée. La hauteur de la chute, son débit, son emplacement, le voisinage de l'usine près des grands centres industriels, sont autant de facteurs qu'il convient de déterminer avec une parfaite exactitude, si l'on veut tirer de cette chute le meilleur parti possible quant à son rendement et à l'économie des transformations qu'elle subit avant d'être directement utilisable.

Dynamos à courant continu pour opérations électrochimiques. — L'emploi du courant alternatif en électrochimie n'étant pas encore sorti du domaine du laboratoire, on a toujours recours aux

machines électriques à courant continu pour produire les réactions d'électrolyse. Ces machines méritent une étude particulière de la part des fabricants, car elles ont à remplir un rôle assez délicat et doivent se plier à un grand nombre d'exigences de la part des composés qu'elles ont à électrolyser. En général, elles sont massives et solidement construites, étant donné qu'elles doivent fournir un courant de faible voltage sous un grand nombre d'ampères et qu'elles sont sans cesse exposées à être détériorées par les vapeurs émises des bains électrolytiques, lorsqu'elles se trouvent à proximité de ces bains, par suite d'un emplacement trop restreint.

Sans refaire ici la théorie complète de la machine dynamo à courant continu, nous rappellerons que dans une telle machine, on a généralement à considérer trois parties : l'inducteur, l'induit et le collecteur. Le courant électrique est produit par la rotation de l'induit en présence de l'inducteur, et le collecteur sert à le recueillir.

L'inducteur, dont la forme peut varier à l'infini, se compose en principe d'un gros électro-aimant en fer à cheval, excité par un courant auxiliaire circulant dans les bobines qui entourent les noyaux. Les pièces polaires, qui entourent l'induit sans le toucher sont évidées suivant deux demi-cylindres de manière à loger celui-ci qui affecte lui-même la forme extérieure d'un cylindre mobile autour d'un axe. Entre l'induit et les pièces polaires, il n'existe qu'un intervalle de quelques millimètres, juste suffisant pour éviter tout contact entre les parties fixes et les parties mobiles, pendant le fonctionnement de la machine.

Le collecteur, qui est monté sur le même axe que l'anneau, n'est pas, comme ce dernier, compris entre les pièces polaires, mais il s'avance hors des électro-aimants. Il se compose essentiellement d'un certain nombre de lames de cuivre séparées les unes des autres par des feuilles de mica et isolées également de l'axe par une bague de bois. A sa surface, s'appuient constamment deux balais conducteurs constitués par de la toile métallique ou du charbon graphitique, destinés à recueillir le courant de la machine et à l'envoyer, grâce à des câbles conducteurs, dans les bacs à électrolyse.

On distingue, au point de vue de la manière dont le courant est distribué aux inducteurs dans la machine, deux catégories principales de dynamos à courant continu : celles à excitation en série et celles à excitation en dérivation. Lorsqu'on combine ces deux modes d'excitation dans une même machine, on a alors une dynamo à enroulement mixte ou à excitation en double circuit.

Comme le représente la figure 9, les machines en série sont

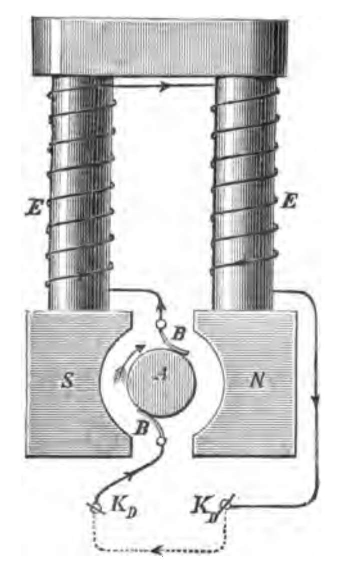


Fig. 9. — Dynamo à excitation en série.

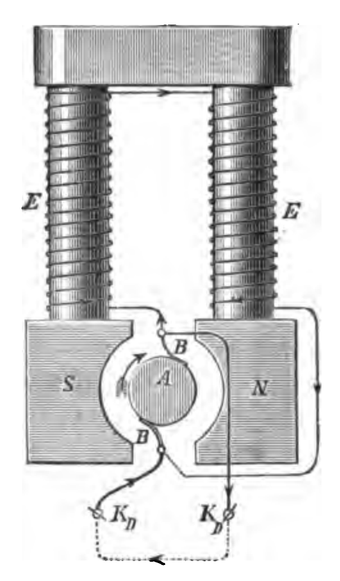


Fig. 10. — Dynamo à excitation dérivée.

celles dans lesquelles les fils constituant l'induit, l'inducteur et le courant extérieur forment un circuit fermé. Le courant, partant de l'un des balais B, arrive dans l'enroulement inducteur EE, passe ensuite dans le circuit extérieur K_DK_D et traverse l'induit A après être revenu à l'autre balai B, en constituant bien ainsi un circuit complètement fermé sur lui-même, alors même que la machine est en marche.

L'inconvénient principal de ces machines est que, si par hasard on vient à inverser le sens de mouvement de l'induit en faisant tourner celui-ci dans le sens contraire à celui qui convient à la machine, on inverse par cela même les pôles N et S de l'électro-aimant, d'où résulte un mauvais fonctionnement de la dynamo.

De plus, celle-ci ne démarre bien qu'avec une certaine résistance extérieure; avec une grande résistance, la force électromotrice produite est faible. Dans l'électrolyse des solutions salines ou acides, il se produit également une force contre-électromotrice, qui, la machine motrice venant à faire défaut, donne naissance à un courant de sens contraire, qui entraîne dans la dynamo la perturbation signalée plus haut : les pôles magnétiques sont renversés, la cathode devient l'anode et la marche de l'opération électrolytique est défectueuse.

La possibilité évidente du renversement des pôles de l'inducteur lors de l'électrolyse et la nécessité d'une résistance extrêmement faible rendent les machines à excitation en série tout à fait impropres à l'électrolyse; aussi les a-t-on abandonnées presque totalement aujourd'hui pour les remplacer par les dynamos à excitation en dérivation.

Dans ces dernières (fig. 10), le courant est divisé en deux circuits à partir du collecteur ou mieux à partir des balais; l'un va du premier balai au second en contournant les branches de l'aimant EE, tandis que l'autre va du deuxième balai au premier par le circuit extérieur K_DK_D ; les électro-aimants et le circuit extérieur sont donc bien montés en dérivation. Comme c'est la branche de courant BK_DK_DB traversant le circuit extérieur qui peut être seule employée pour les opérations électrolytiques, on rendra aussi faible que possible l'intensité dans le circuit d'excitation en le constituant par un grand nombre de spires; de cette façon, on compensera par l'enroulement ce que l'on perd en intensité de courant et l'excitation n'en souffrira pas.

Avec ces machines, l'inconvénient signalé plus haut pour les dynamos à excitation en série disparaît. En effet, quelle que soit la nature du circuit extérieur, le circuit de la machine reste indépendant des variations d'intensité ou des changements de direction capables de se produire dans les cuves électrolytiques; le courant qui traverse l'enroulement inducteur conserve sa direction primitive, même lorsqu'il apparaît une force contre-électromotrice dans le circuit extérieur. C'est pour cette raison que dans les opérations électrolytiques, on emploie presque uniquement aujourd'hui des machines à excitation dérivée.

Dans les machines à enroulement mixte ou à excitation en double circuit, encore appelées dynamos compound, on combine ces deux modes d'enroulement de manière à avoir aux bornes du circuit une tension invariable. Elles peuvent aussi être construites de façon à fournir sans interruption, avec une résistance extérieure extrêmement variable, la même intensité de courant. Mal-

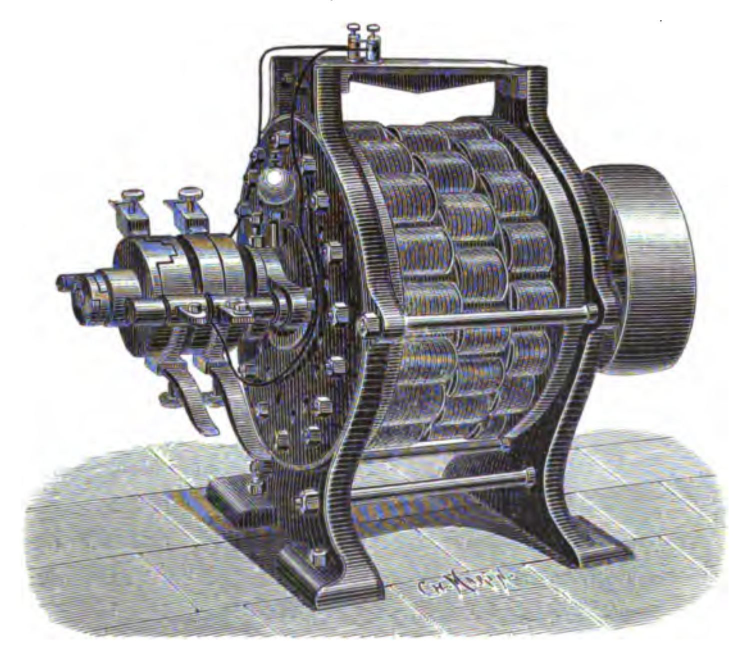


Fig. 11. — Dynamo à courant alternatif redressé (type 1891) employée pour l'affinage du cuivre (machine Wilde).

gré cela, elles n'ont pas encore trouvé d'emploi dans les opérations électrométallurgiques.

Comme type de dynamo employée pour l'électrochimie, nous indiquerons celle représentée par la figure 11, qui a été employée avec succès autrefois dans les usines d'affinage de cuivre de Selly-Oak, près de Birmingham, mais qui n'est plus guère utilisée aujourd'hui. On emploie beaucoup, par contre, dans les opérations électrochimiques, les dynamos à gros ampèrage, telles que celle représentée par la figure 12, construite par la Société Siemens et Halske, de Berlin, pour le raffinage électrolytique du cuivre. Dans cette machine, les noyaux des branches et les épa-

nouissements polaires, de même que la carcasse magnétique, sont coulés d'une seule pièce.

Afin d'éviter les pertes par échauffement, il est nécessaire de recourir, dans ces machines, à un mode de construction spéciale, ces sortes de génératrices devant fournir un courant de très faible voltage sous une intensité généralement très élevée.

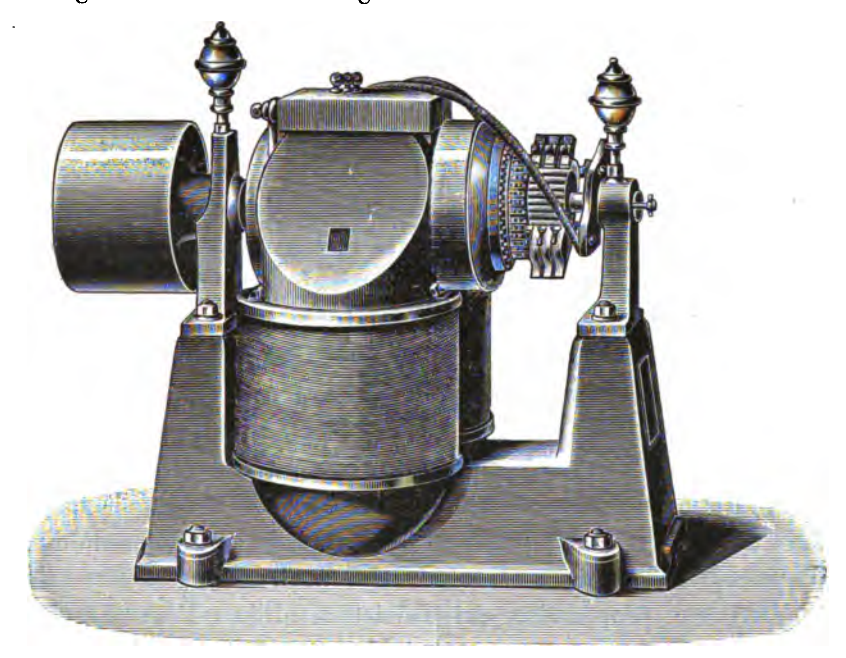


Fig. 12. — Dynamo Siemens et Halske pour travaux électrochimiques.

Le tableau suivant renferme quelques données relatives à ce genre de machines.

MODÈLE DE LA DYNAMO	CH_7	CH_8	CH_{17}	CH_{20}
Tension aux bornes	40	35	50	100
Intensité du courant en ampères	120	240	400	400
Consommation de puissance, en chevaux-vapeur	7	13	31	62
Nombre des bains montés en série.	32	32	45	90
Cuivre précipité en 24 heures, kilogrammes .	100	200	500	1000

La Compagnie électrique de Boston, *Holtzer Cabot*, vient de

combiner récemment une dynamo destinée aux travaux électrochimiques (réduction et affinage des métaux) de la Compagnie *Imperial Ore Reduction*, de Boston. Cette dynamo peut fournir un courant de 3000 ampères sous une tension de 4 à 8 volts. Afin d'éviter un échauffement anormal, les constructeurs ont porté toute leur attention à amener une excellente ventilation et à donner naturellement à leurs conducteurs de très larges diamètres. L'armature comprend deux enroulements distincts et deux commutateurs. L'excitation se fait séparément par circuit à 110 volts et la vitesse de rotation est d'environ 450 tours par minute.

Accumulateurs. — On peut substituer, dans les installations électrochimiques, les accumulateurs aux machines électriques à courant continu, les premiers pouvant être dans certains cas plus avantageux que les dynamos.

Comme on le sait, un accumulateur est un appareil qui sert à emmagasiner de l'énergie électrique sous forme chimique et à la restituer ensuite sous sa forme primitive, au bout d'un temps plus ou moins long, lorsque le moment est venu de s'en servir.

L'opération qui consiste à emmagasiner de l'énergie électrique dans un accumulateur constitue la charge de cet accumulateur; elle nécessite l'emploi d'un générateur quelconque, tel que pile, dynamo, etc. L'opération qui consiste à utiliser l'énergie électrique précédemment emmagasinée dans un accumulateur constitue la décharge de cet accumulateur; c'est cette décharge que l'on utilise ensuite dans un circuit extérieur quelconque pour produire du travail, et en particulier pour effectuer les opérations d'électrolyse.

L'accumulateur, du reste, est lui-même un véritable récepteur électrochimique pendant sa charge, puisque c'est par le phénomène de la polarisation de ses électrodes qu'il devient capable d'emmagasiner de l'énergie électrique.

Un accumulateur se compose d'un certain nombre d'anodes réunies en quantité et d'un certain nombre de cathodes également réunies en quantité, formant chacune dans leur ensemble un système électrolytique capable d'agir comme une pile hydro-électrique ordinaire, mais par un fonctionnement particulier.

Pour expliquer en quelques mots seulement la théorie de l'accumulateur, il suffit de le considérer, au début, comme une pile VV (fig. 13) dont les deux électrodes A et C, au lieu d'être constituées par des métaux différents, seraient formées par le même métal. Ce système, quoique ressemblant à une pile, n'en est cependant pas une, car si on le met dans de l'eau acidulée, il ne produit aucun courant dans un circuit extérieur. Mais si, disposé comme il vient d'être dit, nous le mettons en communication avec une source quelconque d'énergie électrique, une pile par

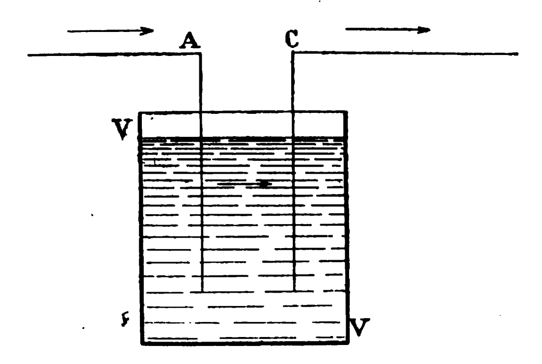


Fig. 13. — Coupe schématique d'un accumulateur simple.

exemple, nous constaterons qu'il a acquis, par le seul fait de cette introduction de la pile dans son circuit, une force électromotrice capable de s'exercer extérieurement. Que s'est-il donc passé dans cette expérience? Il s'est passé ceci, que, par le passage du courant à travers les deux lames semblables placées dans l'acide sulfurique étendu, chacune de ces deux lames a pris un caractère chimique différent; comme conséquence de cette action, le système métallique, tout à l'heure simple voltamètre, devient une véritable pile, pouvant fournir une certaine quantité d'énergie électrique.

Mais cet accumulateur ainsi combiné n'est pas de longue durée : après un certain temps d'expérience, sa force électromotrice diminue, s'annule et finalement il revient à son état primitif. Cependant, si nous le faisons de nouveau traverser par un courant électrique, il reprendra une nouvelle force, produira des actions électriques et ainsi de suite. On doit donc admettre que,

comme conséquence du passage du courant dans les deux lames métalliques, il se produit une modification chimique superficielle de ces lames qui les transforme toutes deux, mais d'une manière différente.

On a du reste remarqué que, parmi les métaux pouvant convenir à la construction des accumulateurs, c'est le plomb qui donne les meilleurs résultats et celui qui permet d'emmagasiner la plus grande quantité d'énergie électrique. Dans le cas particulier de ce métal, il est du reste facile de reconnaître ce qui se passe si l'on place un système composé de deux lames ou deux cylindres de plomb dans l'eau acidulée, en le faisant ensuite traverser par un courant. Les deux plaques de plomb disposées dans l'eau acidulée sont toujours un peu oxydées à leur surface; lorsque nous faisons passer un courant dans un tel système, autrement dit, lorsque nous le chargeons, il y a réduction de l'oxyde de plomb à la cathode et oxydation de ce même oxyde à l'anode. Cela revient à dire qu'à l'électrode négative, l'oxyde de plomb, se transforme en plomb métallique, tandis qu'à l'électrode positive, il se transforme en oxyde de plomb.

Il y a donc dans ce phénomène une véritable polarisation des électrodes amenant un changement d'état, se traduisant lui-même par des actions nouvelles. C'est du reste là le principe de l'accumulateur au plomb. Aujourd'hui cependant on effectue une opération préliminaire avant de se servir des accumulateurs, consistant à les former, c'est-à-dire à les rendre aptes à fournir de grandes quantités d'énergie. De plus, au moment de leur fabrication, on revêt la surface des électrodes de couches d'oxydes de plomb différents : après avoir fait une pâte épaisse avec l'oxyde choisi (minium pour l'électrode positive, litharge pour l'électrode négative), additionnée d'eau et d'acide sulfurique, voire même d'un agglutinant convenable, on laisse sécher cette pâte, puis on la fixe sur les électrodes.

L'accumulateur, dans cet état, n'est pas encore prêt à fonctionner, puisque nous n'y trouvons pas les matières actives nécessaires (peroxyde et plomb réduit); mais il suffit de faire passer une fois le courant dans l'appareil ainsi préparé pour le mettre en mesure de fonctionner. On donne à ce mode de formation des

accumulateurs le nom de *formation artificielle*, par opposition à la formation naturelle dont nous avons précédemment parlé; aujourd'hui on n'emploie guère que la formation artificielle.

Les premiers accumulateurs tels que celui de Planté (fig. 14) étaient constitués par des lames de plomb séparées les unes des autres par des bandes de caoutchouc les empêchant de se toucher, l'une de ces lames formant l'anode et l'autre la cathode. Aujourd'hui on n'emploie guère que des accumulateurs à plaques rectangulaires ou carrées, assemblées dans un même bac (fig. 15 et 16), en plus ou moins grand nombre, mais très différentes de constitution physique intérieure. Chaque inventeur cherche de son mieux à remédier aux inconvénients des premiers appareils dont le principal concerne la chute de la matière active dans le liquide acidulé.



Fig. 14. — Accumulateur Planté (type 1860).

De nombreux perfectionnements ont été apportés dans ces dernières années à la fabrication de ces appareils : la matière active est presque toujours solidement fixée aux plaques électrodes (accu-

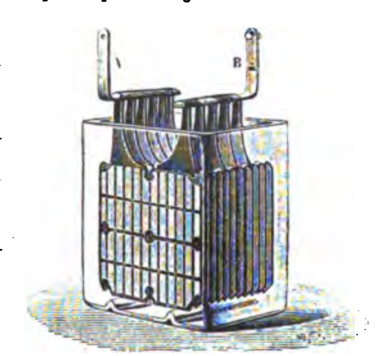


Fig. 15. — Type moderne d'accumulateur (modèle Faure).

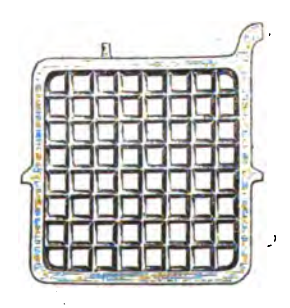


Fig. 16. — Electrode d'accumulateur à grille.

mulateurs à grille) (fig. 17), et aujourd'hui, l'accumulateur est un véritable appareil industriel rendant des services appréciables dans

tous les endroits où l'on a besoin irrégulièrement d'un supplément de force motrice sans devoir mettre en marche pour cela une nouvelle machine, ou encore lorsqu'il convient de régulariser un courant provenant d'une machine à marche irrégulière.

Toutes les formules concernant les piles hydro-électriques peuvent s'appliquer aux accumulateurs, ces appareils n'étant, ainsi que nous l'avons montré, que des piles secondaires. Mais pour juger la valeur de ces appareils, il est nécessaire de se rendre nettement compte de la signification des principales constantes qu'ils concernent. Ces constantes sont : la capacité utilisable en ampères-heures, la capacité utilisable par kilogramme de plaques ; le rendement en quantité, l'énergie disponible en watts-heures, l'énergie disponible par kilogramme de plaques, le rendement en énergie, la puissance en watts et la puissance par kilogramme de plaques. Nous allons donner, d'après M. Janet, la définition de ces différents facteurs.

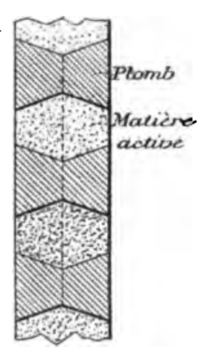


Fig. 17. — Mode de fixation de la matière active dans les accumulateurs modernes.

On appelle *capacité utilisable* d'un accumulateur la quantité d'électricité qu'il peut fournir à la décharge, cette quantité étant mesurée en partant de l'accumulateur chargé à refus et la décharge étant poussée jusqu'au commencement de la baisse brusque de la force électromotrice. La capacité d'un accumulateur étant évidemment proportionnelle à la surface ou encore au poids de ses plaques, on la mesure généralement en la rapportant au kilogramme; elle varie généralement entre 9 et 13 ampères-heures pour des régimes faibles de décharge.

Le *rendement en quantité* est le rapport de la quantité d'électricité qu'il restitue à la décharge à la quantité qu'il faut lui fournir pendant la charge.

L'*énergie disponible à la décharge*, exprimée en watts-heures, est le produit de la force électromotrice moyenne à la décharge, exprimée en volts, par la capacité utilisable, exprimée en ampères-heures.

L'*énergie utilisable* par kilogramme de plaques est égale au

produit de la force électromotrice moyenne à la décharge par la capacité utilisable par kilogramme de plaques.

Le *rendement en énergie* est le rapport entre l'énergie restituée à la décharge et l'énergie fournie à la charge.

Quant à la *puissance* d'un accumulateur, elle est comme toujours égale au produit de sa force électromotrice moyenne, à la décharge, par l'intensité du courant qu'il fournit en régime normal. La puissance, rapportée au kilogramme de plaques, est égale au quotient de la puissance par le poids des plaques en kilogrammes, ou encore au produit de la force électromotrice moyenne par l'intensité que peut supporter 1 kilogramme de plaques à la décharge.

Machines statiques et appareils producteurs d'étincelles. — Il existe un grand nombre d'appareils capables de produire de l'électricité à haute tension dans le but de l'utiliser sous forme d'étincelles; les principaux sont les machines statiques et les bobines d'induction ou transformateurs. Comme machines statiques, on n'emploie plus guère les électrophores (fig. 18) en raison de leur mode de fonctionnement assez primitif, mais par contre, on utilise avec avantage certaines machines perfectionnées qui sont d'un maniement facile et qui donnent de très bons résultats dans les cas, assez limités jusqu'à présent, où l'on a besoin de ces sortes d'appareils.

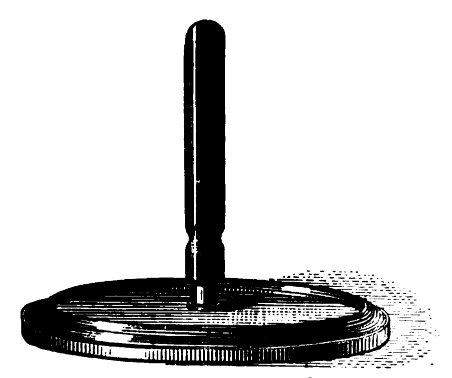


Fig. 18. — Electrophore.

La figure 19 représente une machine de Holtz à deux plateaux que nous ne faisons qu'indiquer pour mémoire; elle est très puissante, car elle fournit facilement des étincelles de 20 à 25 centimètres, ce qui correspond à une tension de 200 000 volts environ, mais sous un ampèrage infiniment petit, comme il est aisé de le comprendre. Elle est très commode à employer lorsqu'on a besoin

d'appliquer l'étincelle ou l'effluve à la chimie, une tension de 50 000 volts, c'est-à-dire de 3 à 4 centimètres d'étincelle, étant plus que suffisante pour cet usage.

Comme condensateur, on n'emploie presque jamais la bouteille de Leyde dont la forme est peu commode et l'on préfère généralement lui substituer des appareils composés de lames métalliques séparées par des diélectriques convenables (fig. 20 et 21), ces derniers pouvant être gazeux ou solides. Les condensateurs sont très utilisés en électrochimie industrielle pour la production de l'effluve; nous étudierons leurs principales applications dans le chapitre consacré à l'ozone.

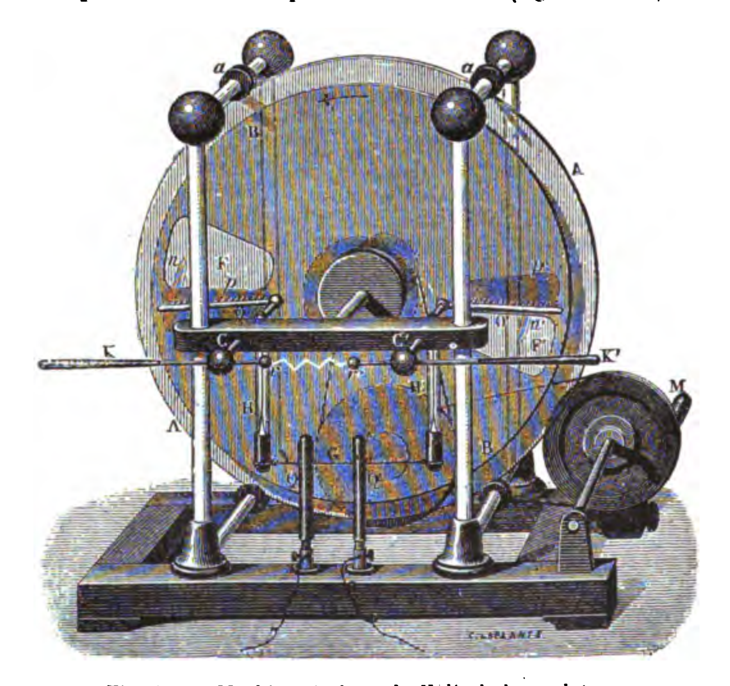


Fig. 19. — Machine statique de Holtz à deux plateaux.

Les appareils appelés transformateurs permettent d'obtenir des décharges à haute tension avec une dépense de courant assez faible, leur rôle étant, ainsi que leur nom l'indique, de transformer un courant à basse tension et à grande intensité en un courant à haute tension et à faible intensité ou réciproquement. L'un des transformateurs les plus connus est la bobine d'induction de Ruhm-

korff (fig. 22) qui se compose essentiellement d'un noyau magnétique entouré de deux circuits composés d'un nombre inégal de spires. Le premier circuit en relation avec une source intense d'énergie électrique comprend un petit nombre de spires et il est composé de gros fil de cuivre; le second circuit, en relation avec deux bornes extérieures, comprend un grand nombre de spires, sa longueur pouvant dépasser plusieurs kilomètres, et il est composé d'un fil excessivement fin. C'est dans ce dernier que se produit le courant à haute tension capable de produire extérieurement des étincelles électriques ou des effluves.

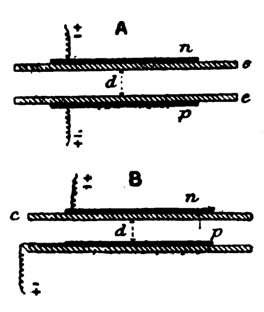


Fig. 20 et 21. — Modèles de condensateurs industriels.

n et *p*, électrodes. — *c*, épaisseur des diélectriques. — *d*, épaisseur de la couche gazeuse interposée entre les lames du condensateur.

Les transformateurs industriels sont basés sur les mêmes principes que la bobine d'induction, mais ils sont en général d'une construction plus simple quoique plus robuste et leur voltage peut être augmenté

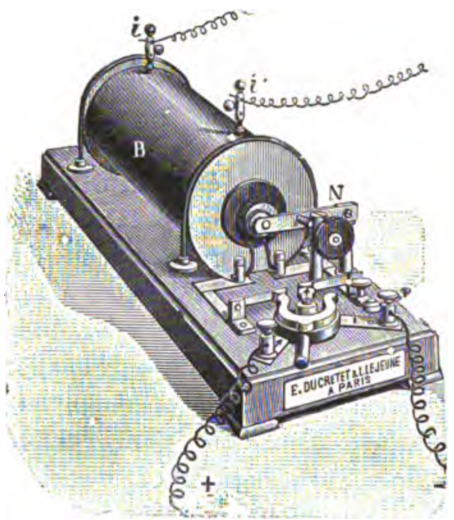


Fig. 22. — Bobine d'induction de Ruhmkorff.

ou diminué dans de très larges limites suivant les applications que l'on a en vue.

Appareils de mesure. — Dans toutes les opérations électrochimiques, de quelque nature qu'elles soient, il est indispensable de contrôler la marche de l'électrolyse en effectuant de temps en temps, mais aussi régulièrement que possible, des mesures relatives à l'intensité et à la tension du courant ainsi qu'à la résistance de la cuve à électrolyse et des différents organes de l'appareil.

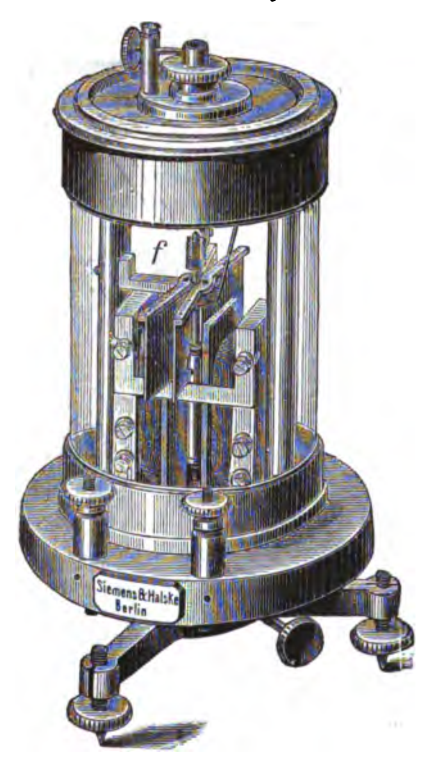


Fig. 23. — Galvanomètre à torsion de Siemens et Halske.

Les appareils qui servent dans ce but ne présentent généralement pas une grande différence avec ceux qui sont utilisés dans les autres genres d'industrie aussi bien que dans les recherches de laboratoire, mais ils demandent à être placés aussi loin que possible des appareils électrolytiques et des machines afin de ne pas avoir à subir de détérioration de la part des vapeurs provenant des récipients à liquides et à être soustraits à l'action magnétique des dynamos.

L'intensité du courant peut être mesurée soit par la méthode directe en interposant un ampèremètre dans le circuit reliant la dynamo à la cuve électrolytique, soit indirectement, à l'aide d'un galvanomètre, en plaçant celui-ci aux bornes d'une résistance connue, en série avec la machine ; chaque fois que l'intensité du courant varie dans le circuit extérieur, le voltage augmente aux bornes de cette résistance, de sorte qu'il est toujours possible, à l'aide d'un calcul très simple, de mesurer l'augmentation ou la diminution d'intensité de courant en prenant note, à chaque mesure, du voltage aux bornes de cette résistance fixe. Il est dès lors facile d'en déduire presque immédiatement la véritable valeur de l'intensité.

Un des voltmètres les plus employés dans les ateliers électro-métallurgiques est le *galvanomètre à torsion* de Siemens et Halske (fig. 23) qui repose sur le principe suivant : un aimant suspendu à un fil de cocon entre deux bobines rotatives conaxiales, qui, sous l'influence du magnétisme terrestre se place suivant la direction nord-sud, est dévié lors du passage du courant à travers les bobines par une force magnétique perpendiculaire à la direction

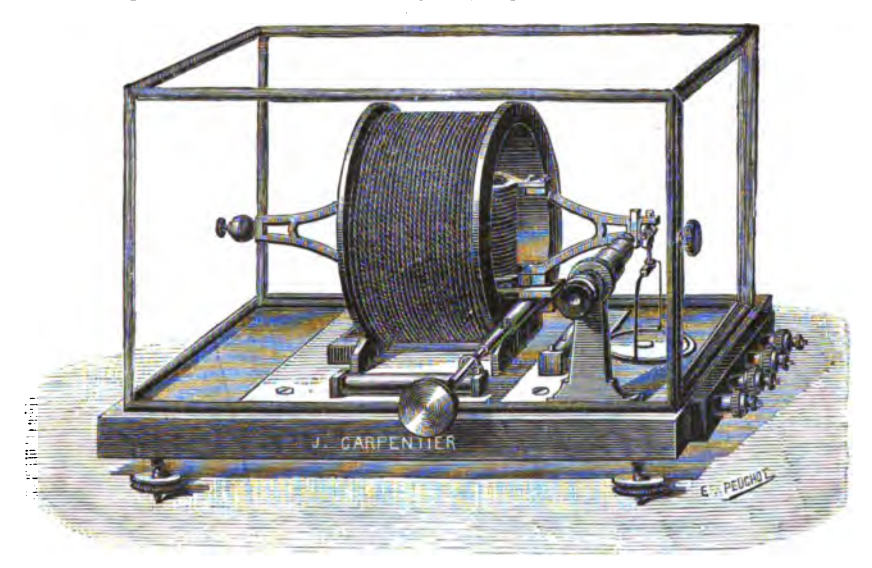


Fig. 24. — Balance de Pellat (ampère étalon).

du magnétisme terrestre et se place suivant la direction déterminée par la composante des deux forces agissant sur lui.

Avant que l'aimant arrive dans sa position d'équilibre résultant de l'action commune du magnétisme terrestre et du courant traversant les bobines, il oscille pendant un certain temps. Aussi, pour éviter cet inconvénient, l'aimant est-il relié à deux ailettes rotatives oscillant dans l'air, ce qui produit un ralentissement et amène rapidement l'aimant à sa position de repos. Un ressort en spirale est fixé à l'aimant rotatif et il peut être tordu à l'aide d'une vis; si, lors du passage du courant à travers les bobines, l'aimant abandonne sa position de repos, on l'y ramène en agissant à l'aide de la vis sur le ressort de torsion. On lit sur une échelle la grandeur de la rotation imprimée à la vis; chaque intensité de courant

correspond à une rotation déterminée qu'il est facile de connaître avec précision.

Nous pouvons également citer, comme véritables étalons de mesure, la boussole des tangentes qui est un galvanomètre extrêmement sensible et doué d'une très grande précision, la balance de Pellat (ampère étalon) représentée par la figure 24, la balance de Lord Kelvin et un grand nombre d'électro-dynamomètres de formes variées.

Un des ampèremètres les plus employés dans l'industrie électrique est l'ampèremètre de Chauvin et Arnoux (fig. 25) basé sur le principe d'un cadre galvanométrique mobile dans un champ magné-



Fig. 25. — Ampèremètre de Chauvin et Arnoux.

tique produit par un aimant permanent. Le cadre mobile est constitué par une petite couronne de fil de cuivre isolé à la soie; cette dernière est sertie entre deux bagues concentriques de cuivre pur, découpées dans des tubes sans soudure. Les bagues n'ont pas simplement pour but de donner au cadre galvanométrique une rigidité qu'il ne pourrait pas posséder sans cela, mais encore de constituer un amortisseur électromagnétique très énergique qui permet à l'aiguille indicatrice d'atteindre sans oscillation, mais graduellement, sa position d'équilibre pour chaque mesure.

Ces appareils peuvent être employés comme voltmètres ou comme ampèremètres suivant les détails de leur construction intérieure, la valeur de leur résistance et le nombre de divi-

sions inscrites sur l'échelle extérieure. Lorsqu'ils servent comme ampèremètres, leur résistance intérieure n'est pas simple, mais elle est disposée de telle façon que l'appareil puisse servir à mesurer des intensités très variées, aussi bien celles comprises entre 0,5 et 1 ampère que celles comprises entre 1 000 et 2 000 ampères. On les combine pour cela à un *shunt* ou résistance déterminée d'avance, aux bornes de laquelle on place l'ampèremètre. Si, par exemple, on veut mesurer une série d'intensités comprises entre 1 et 10 ampères, on choisit un shunt sur lequel est inscrit le nombre 10 : ce chiffre signifie que la totalité des divisions de l'échelle de l'ampèremètre correspond à 10 ampères. Si au moment de l'arrêt de l'aiguille nous trouvons le chiffre 40 il nous suffira d'effectuer une simple règle de trois pour connaître la véritable valeur de l'intensité qui passe dans l'appareil; l'intensité réelle sera donc de 4 ampères dans le cas considéré. Le procédé à suivre serait le même si l'on désirait mesurer des intensités très élevées, mais il est évident que les approximations en centièmes ou en dixièmes d'ampère deviendraient de moins en moins exactes.

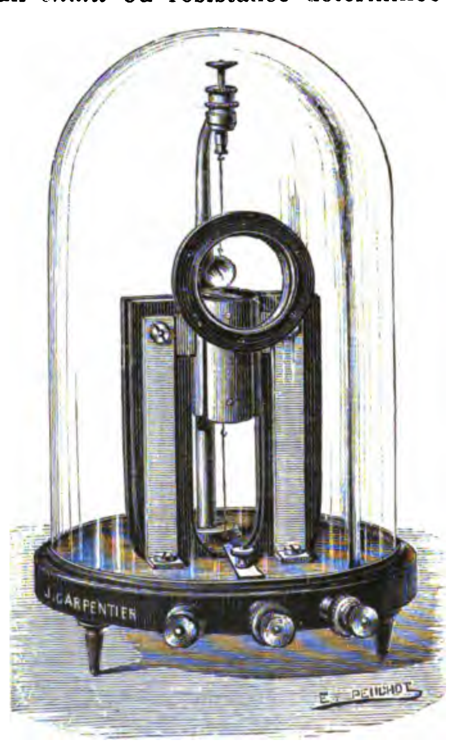


Fig. 26. — Galvanomètre Deprez-d'Arsonval.

La figure 26 représente un galvanomètre Deprez-d'Arsonval, très employé pour mesurer les intensités et les différences de potentiel avec une grande sensibilité; il se compose essentiellement d'un aimant dans les lignes de force duquel on a disposé un cylindre de fer doux entouré parallèlement à ses génératrices d'un fil très fin et conducteur par lequel passe le courant à mesurer.

Ce fil forme cadre, de sorte que, sous l'influence du champ de l'aimant et du courant qui le traverse, il subit une déviation d'autant plus accentuée que l'intensité est plus élevée. Un rayon lumineux est constamment dirigé sur un petit miroir fixé à ce cadre

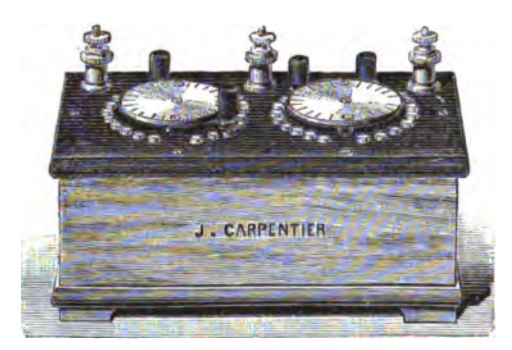


Fig. 27. — Boîte de résistances à manettes.

mobile : il est ainsi facile d'amplifier les déviations de ce dernier en faisant subir au premier rayon lumineux une réflexion sur une règle graduée.

Les *boîtes de résistances* sont des appareils très employés dans les laboratoires dans le but d'augmenter ou de diminuer la sensi-

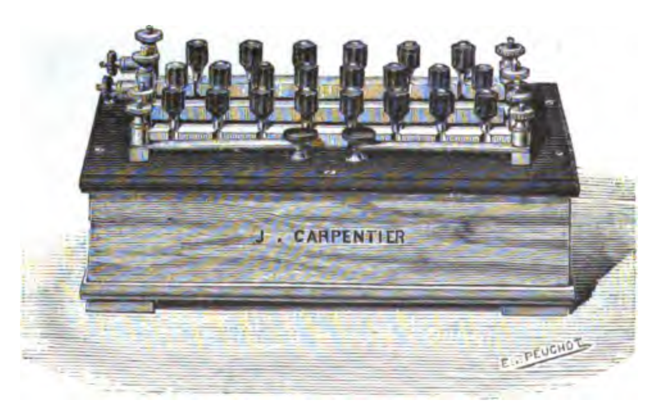


Fig. 28. — Boîte de résistances à clefs servant également de « Pont de Wheatstone ».

bilité des galvanomètres; ce sont de véritables rhéostats rendus pratiques par la présence de manettes (fig. 27) ou de clefs (fig. 28) qui permettent de diminuer ou d'augmenter la résistance du cir-

cuit d'un nombre connu d'ohms. Il en existe un grand nombre de modèles : les uns permettent d'aller jusqu'à 10 ou 20 000 ohms; d'autres, au contraire, beaucoup plus précis, ne contiennent que des résistances comprises entre 1 et 10 ohms, quelquefois moins. A l'intérieur de l'appareil, les résistances, constituées par des fils métalliques de plus ou moins grande longueur suivant la valeur de la résistance, sont associées en série, de sorte qu'il suffit d'enlever une clef, extérieurement à l'appareil, ou de manœuvrer une manette pour introduire dans le circuit une résistance connue, capable de changer la sensibilité des appareils.

Bacs à électrolyse. — On emploie assez rarement les bacs en verre et en porcelaine pour la préparation des composés industriels par électrolyse, ces appareils étant plus spécialement destinés aux recherches de laboratoire et l'on préfère, dans la plupart des cas, substituer au verre des produits coûtant moins cher et rendant des services plus appréciables. C'est ainsi que l'on se sert dans quelques usines, de grès, lorsque les appareils ne sont que de dimensions restreintes. La lave de Volvic peut de même être employée dans ce genre d'opérations, car elle est très dure et résistante, mais la difficulté que l'on éprouve à la débiter en plaques de grande surface la rend d'un prix assez élevé.

La plupart des usines électrochimiques se servent de cuves en bois; celles-ci sont généralement doublées de plomb ou enduites de différentes substances destinées à les rendre imperméables et inattaquables; on peut également imprégner le bois de paraffine, en le chauffant pendant un certain temps à 150° dans un bain de cette matière, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de dégagement gazeux provenant de l'air ou de l'humidité contenus dans le bois.

Depuis quelques années, on emploie aussi avec succès le ciment armé qui permet de réaliser toutes les formes désirées avec des parois relativement minces; mais il faut prendre toujours la précaution de le rendre imperméable pour éviter les dérivations.

Dans les usines à grande production, où un grand nombre de bains sont montés en série et qui utilisent de ce fait des machines à tension élevée, les cuves et les planches sur lesquelles circulent les ouvriers employés aux opérations d'électrolyse doivent être

montées sur des isolateurs analogues à ceux qui servent pour les accumulateurs.

Enfin, on peut encore employer, dans un grand nombre de cas, des bacs métalliques, voire même des récipients en charbon, dont la paroi constitue l'une des électrodes.

Quant à la forme des cuves à électrolyse, on peut dire qu'elle varie à l'infini selon le genre d'opérations à effectuer et suivant le constructeur; les cuves peuvent être rondes, parallélipipédiques, ovales, mais la plupart du temps, elles affectent la forme d'un récipient à base rectangulaire dont l'intérieur présente des rainures destinées à la mise en place des électrodes.

Électrodes employées en électrochimie industrielle. Classification. — Il est assez difficile d'adopter une classification des électrodes employées dans les opérations électrochimiques, étant donné qu'en outre de la grande diversité des matières dont elles peuvent se composer, il y a lieu aussi de considérer leur caractère de solubilité ou d'insolubilité dans les électrolytes ainsi que leur forme et leur nature plus ou moins complexes.

Nous ne parlerons pas de la classification des électrodes en anodes et en cathodes, qui ne répond à rien de précis, mais nous regarderons comme fondée celle qui consiste à considérer d'une part les *électrodes fixes* qui servent uniquement de conducteur au courant, mais dont la substance n'intervient pas dans la réaction et, d'autre part, les *électrodes variables* dans lesquelles la substance agit, soit en se dissolvant et en servant de matière première, soit en s'accroissant par suite du dépôt laissé par le produit fabriqué.

La plupart des anodes solubles sont constituées par du métal coulé et elles sont en général utilisées dans l'affinage des métaux tels que le cuivre ou l'argent ; le métal pur se dépose sur la cathode, tandis que les impuretés se précipitent sous forme de boues au fond du bac ou bien restent en dissolution dans le bain.

Dans certains cas et principalement dans la préparation électrochimique des métaux alcalins et de leurs hydrates, on constitue la cathode par un métal liquide formé soit par du mercure, soit par du plomb fondu, qui retient le métal alcalin en donnant nais-

sance à un alliage capable de le remettre ensuite en liberté lorsque le moment est venu de l'utiliser.

Quant à la matière constituant les électrodes, elle peut être très variable suivant les conditions de l'opération électrolytique. Comme nous le verrons plus loin, on peut employer le charbon de cornue, les charbons électrographitiques, les agglomérés de charbon, certains métaux, tels que le platine, l'argent, le cuivre, etc. Cela dépend du but final auquel on désire arriver et de la nature des produits que l'on veut obtenir.

Constitution des charbons-électrodes employés dans les opérations électrochimiques. — Les charbons que l'on emploie généralement pour la construction des électrodes ne présentent pas de différences sensibles, comme composition, avec ceux qui sont destinés à l'éclairage ; mais étant données leurs dimensions, ils sont plus faciles à fabriquer et d'un prix plus modeste ; on les livre généralement sous la forme de gros cylindres ayant environ 1 mètre de longueur et de 15 à 20 centimètres de diamètre.

L'emploi des charbons de plus grandes dimensions n'est pas à recommander : lorsque l'intensité du courant demande une forte section, il est préférable de réunir plusieurs baguettes, de manière à former un faisceau, lequel convient mieux qu'un charbon unique de même diamètre. Pour la production de l'aluminium, en 1890, M. Minet utilisait comme anode, pour un courant de 4 000 ampères, huit baguettes de charbon ayant chacune une section de 100 centimètres carrés et une hauteur de 40 centimètres. Un grand nombre de métallurgistes fabriquent du reste eux-mêmes leurs électrodes ; elles sont de cette façon d'un prix de revient plus faible et conviennent mieux à l'emploi qu'on veut en faire.

Les premiers *charbons artificiels* sont dus à Bunsen qui fabriqua, pour sa pile à acide nitrique, un aggloméral formé de houille sèche finement pulvérisée, mélangée à de la colle : le tout était cuit au four, à la plus haute température possible et à l'abri du contact de l'air, puis trempé dans du sirop de sucre, cuit de nouveau et ainsi de suite jusqu'à ce que le charbon fût devenu absolument compact.

En 1846, Staite et Edwards firent breveter un procédé analogue,

et beaucoup plus tard, Jacquelain obtint des charbons artificiels très purs au moyen du goudron de houille ; mais il ne put arriver à installer une fabrication pratique, pas plus qu'Archereau, à qui l'on doit cependant le procédé de fabrication à la filière. Le Molt se servit également du goudron et de différentes poudres de charbon qu'il purifiait en les immergeant dans des acides.

C'est M. Carré qui arriva le premier à une production véritablement industrielle de ces charbons par l'emploi d'une presse hydraulique pour le passage à la filière. La pâte qu'il utilisait se composait de coke, de noir de fumée calciné et d'un sirop de sucre comprenant 30 parties de sucre pour 12 de gomme, les proportions des trois composants du mélange étant ainsi réparties :

Coke très pur en poudre fine	15	parties.
Noir de fumée calciné	5	—
Sirop de sucre.	7 à 8	—

En 1882, Jacquelain chercha à perfectionner cette fabrication en préparant du carbone à la fois plus conducteur que le charbon de bois calciné et exempt le plus possible de substances étrangères. Il s'est également occupé de la préparation industrielle du carbone pur graphitoïde, en se basant sur ce principe de chimie que toute substance organique volatile peut fournir, en se décomposant par la chaleur, du carbone en petits feuillets miroitants et très minces.

Les charbons agglomérés que l'on fabrique aujourd'hui dans l'industrie électrique sont formés d'une pâte dont la base essentielle et dominante est le charbon de cornue soigneusement trié et débarrassé des scories ; on recueille les grains qui sont passés sous une meule et l'on obtient ainsi une poudre que l'on tamise et que l'on débarrasse de toutes ses impuretés ; puis on mélange à chaud la poudre avec du goudron, afin de bien faire tenir la masse et d'en former une pâte homogène. On utilise ensuite une pression pouvant dépasser 250 kilogrammes par centimètre carré et qui a pour but de rendre la masse plus compacte ; les crayons de charbons sortent alors par une filière dont les trous ont des dimensions variables selon les résultats à obtenir. Enfin le tout est cuit à une température de 1 600° environ, dans

des creusets en terre réfractaire, pendant vingt à vingt-cinq jours.

La Compagnie électrique de Nancy fabrique aujourd'hui des charbons artificiels destinés à toutes sortes d'usages, pour lesquels on se sert de fours de cuisson spéciaux, de grandes dimensions et à gazogène, ce qui permet d'atteindre, avec toutes les graduations, les températures les plus élevées qui sont indispensables pour obtenir des charbons ayant à la fois une grande dureté, une parfaite cohésion et une haute conductibilité. On attache de plus une grande importance au choix des matières premières qui doivent être d'une grande pureté et mélangées très uniformément.

Dans cette fabrication, on doit de plus avoir toujours bien soin de contrôler, d'une façon permanente, au laboratoire, la qualité des charbons fabriqués, afin de se rendre compte des imperfections qui pourraient survenir dans leur préparation et de pouvoir y remédier.

Emploi du charbon de cornue comme électrode. — Le charbon de cornue pur, employé comme électrode positive dans la décomposition des solutions acides au moyen du courant électrique, présente certaines difficultés, car il se désagrège plus ou moins rapidement en donnant naissance à une poudre noirâtre finement divisée. Bartoli et Papasogli, qui ont cherché à élucider la cause de ce phénomène sans cependant pouvoir y arriver, se sont principalement préoccupés des modifications éprouvées par les liquides conducteurs qui baignent les électrodes. Mais c'est à Debray et Péchard que l'on doit d'avoir montré que la désagrégation du charbon de cornue ne provenait pas ici d'un phénomène mécanique, mais qu'elle résultait d'une altération plus ou moins profonde de la matière et que la substance pulvérulente donnée par le charbon devait être rapprochée de certains résidus d'alliages que ces mêmes chimistes ont fait connaître.

Le charbon pulvérulent contient, en effet, de l'oxygène, de l'eau et même de l'azote, lorsqu'on utilise le charbon de cornue pour l'électrolyse de l'acide nitrique ; ces substances se sont donc unies au charbon sous l'influence du courant électrique. Dans les liquides employés par Debray et Péchard, la désagrégation du charbon ne

se produit nettement qu'avec le courant donné par quatre éléments Bunsen. Le volume de gaz dégagé à l'électrode positive est loin d'être la moitié du volume d'hydrogène dégagé à l'électrode négative, car dans une expérience, le premier a été le vingtième du second.

Lorsqu'on électrolyse de l'acide chlorhydrique, le gaz qui se dégage à l'électrode positive se compose d'un mélange de chlore, d'acide carbonique et d'oxygène ; avec l'acide sulfurique, il se dégage seulement de l'oxygène et de l'acide carbonique ; enfin, avec l'acide nitrique, il se produit un dégagement abondant de vapeurs nitreuses mélangées d'acide carbonique. Dans cette dernière expérience, si l'on emploie de l'acide nitrique concentré, le charbon se désagrège à vue d'œil : une baguette de 4 centimètres carrés de section est rougie en quelques heures, et l'usure se produit sur la face tournée vers l'électrode négative, ce qui montre bien l'action exercée par le courant électrique.

Quel que soit cependant l'acide électrolysé, la poudre noire, bien lavée et séchée dans le vide, déflagre lorsqu'on la chauffe dans un tube de verre au-dessous du rouge ; il se dégage en même temps de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et parfois de l'azote. D'après les analyses effectuées sur les produits ainsi dégagés par le charbon, on constate que la quantité totale d'oxygène fixée par celui qui sert d'électrode dans la décomposition des acides peut atteindre 9 et 10 p. 100 et que la quantité d'eau fixée par ce même charbon peut atteindre 3 p. 100, de sorte que la somme des matières ainsi fixées peut aller jusqu'à 18 p. 100, comme c'est le cas de l'acide sulfurique.

Charbons de Lessing et de Castner. — Le Dr Lessing, considérant que la plupart des charbons fabriqués à la presse hydraulique et au chauffage à la température du rouge blanc, ne sont généralement pas constitués par une masse homogène, a eu l'idée de fabriquer des charbons absolument compacts, convenant parfaitement aux opérations d'électrolyse et doués d'une grande homogénéité. Ses charbons possèdent l'avantage de présenter une grande résistance aux influences chimiques et une conductibilité électrique parfaite.

Dans le procédé Castner, on chauffe à une température très élevée, au moyen du courant électrique qui les traverse, les électrodes à fabriquer, celles-ci étant constituées au début par de la poussière de charbon et noyées dans cette même poussière afin d'être mises à l'abri de l'air; les électrodes ainsi traitées diminuent de poids de 3 à 7 p. 100 et se transforment partiellement en graphite. Ce procédé est employé, plus ou moins modifié, dans un certain nombre d'usines électrochimiques, moins cependant que les procédés Girard et Street et Acheson qui sont plus particulièrement consacrés à la préparation des charbons électrographitiques, par la méthode électrothermique.

Charbons électrographitiques. — On fabrique aujourd'hui couramment, dans l'industrie, une grande quantité de charbons graphitiques dont la préparation est basée sur la transformation du carbone amorphe en graphite; mais, bien que ce soit là le principe de cette fabrication, il y a lieu d'y ajouter la dissociation des composés carburés sous l'influence de la chaleur, ces deux actions pouvant se produire simultanément comme nous allons le voir par la description des deux procédés actuellement employés.

1° *Procédé Girard et Street.* — MM. Girard et Street ont imaginé un appareil destiné à transformer le carbone en graphite et qui a reçu une importante application dans la préparation des charbons dits *électrographitiques.* Les matières premières servant à cette fabrication sont le carbone amorphe plus ou moins aggloméré, ayant la forme de barres assez épaisses et destinées ensuite, après leur transformation, à être découpées en fragments qui serviront à la fabrication de pièces de toutes sortes et en particulier à celle des électrodes.

L'appareil employé dans ce but se compose essentiellement d'un bloc en matière réfractaire (fig. 29) formé d'une ou plusieurs parties maintenues par une enveloppe métallique extérieure et dans lequel se trouve un parallélipipède de charbon percé d'une cavité qui constitue la chambre de chauffe. Suivant l'axe du four, se trouve un orifice cylindrique ou rectangulaire, sorte de canal dans lequel on introduit la barre à traiter. Celle-ci est animée

d'un mouvement de translation, qui lui fait traverser le four avec une vitesse qui doit être fonction de sa masse et de la température à laquelle on désire la porter.

Un second canal, disposé perpendiculairement au premier et aboutissant également à la chambre de chauffe, sert à loger deux électrodes de charbon arrivant de chaque côté de la pièce à graphiter et formant avec elle un double arc. Malgré le mouvement continu de translation de la pièce mobile, on comprend facilement que cet arc puisse se maintenir constamment fixe, en portant les points de deux génératrices opposées à une très haute température. Étant donnée l'exiguïté de la chambre centrale de chauffe, on peut admettre, si la vitesse de translation est assez faible, que la température est sensiblement la même en tous les points de cette chambre.

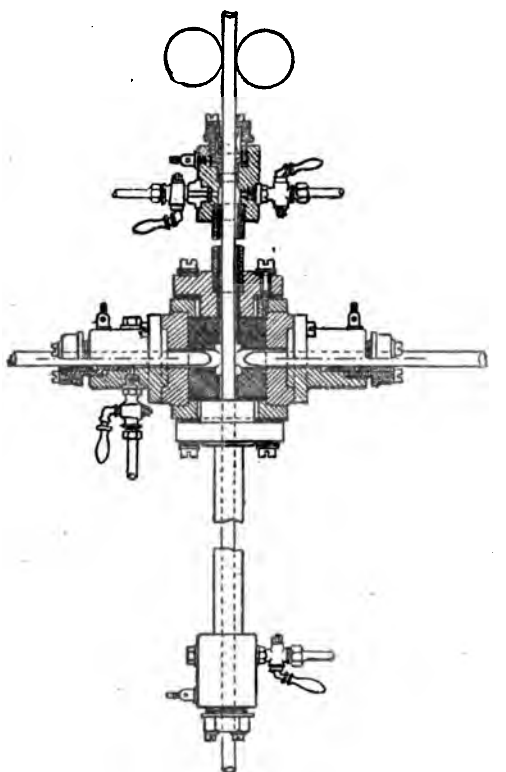


Fig. 29. — Appareil Girard et Street pour la fabrication des charbons électrographitiques.

Le mouvement de translation de la pièce à traiter est produit au moyen de cylindres ou de galets d'entraînement actionnés par un moteur électrique. Les électrodes et la barre à transformer en graphite sont munies, à leur entrée dans l'appareil, de presse-étoupes destinées à fermer hermétiquement celui-ci dans le cas où l'on voudrait opérer dans un milieu gazeux quelconque. Avant leur entrée et après leur sortie de la chambre de chauffe, les pièces à traiter traversent un tube destiné à les chauffer et à les refroidir ensuite; l'appareil peut fonctionner

d'une manière continue, puisque les barres à traiter se succèdent elles-mêmes sans interruption.

2° *Procédé Acheson.* — M. Acheson a construit un appareil (fig. 30) qui, tout en servant à la fabrication du carborundum (siliciure de carbone) permet en même temps d'obtenir de grandes quantités de graphite très pur. Cet appareil se compose essentiellement d'une enceinte rectangulaire en briques réfractaires dans laquelle arrivent deux électrodes de charbon ; l'intervalle laissé

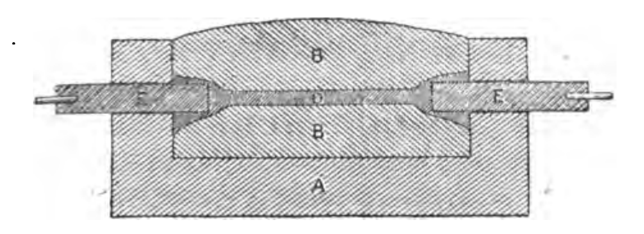


Fig. 30. — Appareil Acheson pour la fabrication des charbons électrographitiques.

libre entre ces deux électrodes est rempli de coke fortement tassé. Lorsqu'on désire obtenir du carborundum avec cet appareil, on fait un mélange de coke pulvérisé, de sable, de sel marin et de sciure de bois qui, placés autour des électrodes et réagissant les uns sur les autres, se combinent et donnent le produit demandé.

Mais ce qu'il y a de vraiment curieux dans cette opération, au point de vue qui nous occupe, c'est la transformation de la couche centrale de coke en graphite, une fois le travail terminé. Cette apparition du graphite peut être expliquée de la manière suivante : par suite de la haute température qui règne dans l'appareil, le siliciure de carbone prend d'abord naissance par l'union de ses deux composants, mais il se dissocie ensuite partiellement, le silicium se volatilisant avec facilité et le carbone restant dans le four sous forme de graphite.

Dans cette fabrication, on peut substituer l'anthracite riche en cendres au coke, les cendres ayant l'avantage d'activer la transformation du carbone amorphe en graphite. Si, par exemple, on désire fabriquer des électrodes par ce procédé, on commence par

former un aggloméré avec le carbone amorphe et quelques cendres (de l'oxyde de fer, par exemple), puis après une bonne cuisson dans un four ordinaire, on le place dans l'appareil Acheson. Après avoir fait passer pendant un certain temps un courant de 300 à 1 000 ampères, on obtient un graphite d'une pureté parfaite, les impuretés du charbon primitif ne se retrouvant pas dans le produit final, puisqu'elles servent uniquement de véhicule au carbone ou plutôt d'agent de transformation, modifiant ainsi sa nature et ses propriétés. Les électrodes ainsi fabriquées sont remarquables par leur grande dureté et leur résistance à la plupart des agents chimiques.

Propriétés des électrodes en charbon électrographitique. — La fabrication des charbons électrographitiques par le procédé Girard et Street se fait principalement par la Société « Le Carbone », qui possède un établissement à Levallois-Perret, près de Paris, et un autre à Notre-Dame de Briançon, en Savoie, où elle peut obtenir des pièces de dimensions considérables.

Les électrodes fabriquées par cette Société sont remarquables par leur densité, leur homogénéité et leur résistance aux divers électrolytes ; leur résistivité est de deux fois et demie à trois fois plus faible que celle des charbons non fabriqués par ce procédé. Le charbon de marque X possède un grain particulièrement fin, une homogénéité parfaite, une consistance remarquable, une résistance au contact et une résistance propre beaucoup plus faibles que les charbons jusqu'ici utilisés ; on peut l'employer avantageusement, grâce à ces qualités, pour un grand nombre d'usages demandant principalement une intensité de courant élevée.

L'usure des électrodes, dans l'appareil de MM. Girard et Street, est extrêmement réduite : elle est de 5 millimètres environ par heure, pour un courant de 300 ampères et pour des électrodes de 40 millimètres de diamètre. Il est évident qu'étant données la vitesse de translation et l'intensité du courant, la facilité du charbon à se transformer en graphite varie avec la substance employée. La densité d'un charbon de 14 millimètres, qui est de 1,98 avant sa transformation, atteint 2,60 à sa sortie du four, la proportion

de graphite dans ce charbon étant de 85 p. 100 environ ; un échantillon de 25 millimètres a acquis après le traitement électrothermique une densité de 2,36, la proportion de graphite étant de 80 p. 100.

Électrodes métalliques : platine, cuivre. — Il est assez facile de trouver des cathodes métalliques inattaquables par les bains électrolytiques, mais il n'en est pas de même pour les anodes ; aucun métal jusqu'à présent, sauf le platine, n'a pu être employé avec succès, et encore ce dernier est-il lui-même attaqué dans certains cas. On lui substitue assez souvent le *platine iridié*, renfermant de 5 à 10 p. 100 d'iridium, légèrement plus cher, mais beaucoup plus dur et moins attaquable par les électrolytes.

La maison Heraeus, de Hanau, fabrique des électrodes consistant en montures formées d'un cadre en platine, dont deux des côtés sont formés de tubes dans lesquels pénètrent des tiges de cuivre ; les deux autres côtés du cadre sont constitués par de simples lames de platine ; sur le cadre lui-même, sont tendues des toiles de platine appropriées.

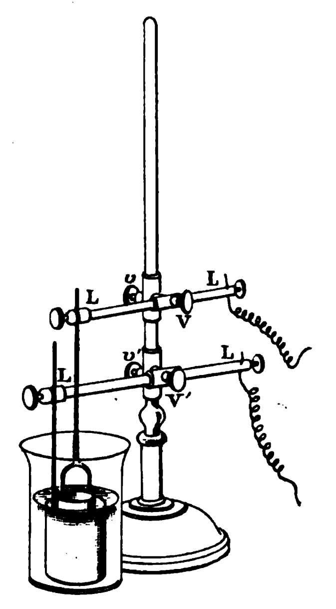


Fig. 31.—Support d'électrodes de M. Riban.

M. Riban a également imaginé des électrodes et supports d'électrodes pour analyse électrolytique d'un caractère spécial et qui peuvent rendre service dans un grand nombre de cas. L'électrode où doit se faire le dépôt est formée d'une capsule hémisphérique en platine, de 7 centimètres de diamètre, surmontée d'une partie cylindrique de 1 centimètre de hauteur. L'autre électrode est une demi-sphère de 3 centimètres de diamètre et surmontée d'un cône de 1 centimètre. Les deux électrodes sont disposées de telle façon que les centres des deux sphères coïncident, afin que la densité de courant soit constante en tous leurs points. Le support (fig. 31) est formé d'un seul pied à tige

de verre sur lequel se meuvent des bras susceptibles de prendre les positions les plus variées, comme dans tous les appareils de ce genre.

Pour les analyses chimiques par électrolyse, on emploie aussi depuis peu des cathodes rectangulaires, formées d'une toile de platine maintenue rigide par un cadre en platine iridié à 10 p. 100 d'iridium ; ce cadre est rugueux au jet de sable et un fil assez gros de platine iridié est soudé à l'un des coins. Ce fil est roulé sur lui-même vers son extrémité, de manière à former une boucle à l'aide de laquelle la cathode peut être suspendue à une balance. L'anode est constituée par un fil de platine iridié replié sur lui-même de façon à embrasser les deux faces de la cathode et à assurer une densité de courant uniforme sur cette dernière. La distance de la cathode aux fils constituant l'anode double est de 1,25 cm. La cathode a 6 centimètres de hauteur, 4,3 cm. de largeur et sa surface active utile est de 50,4 cm^2, soit environ un demi-décimètre carré. Le fil qui supporte la cathode a 7,5 cm. de longueur et la boucle qui porte ce fil est à 2,5 cm. de l'extrémité.

La surface réelle d'une électrode de platine *platiné* est, à dimensions égales, bien supérieure à celle d'une électrode de platine *poli ;* les faits sont surtout caractéristiques pour une anode à laquelle il se dégage de l'oxygène. Dans le cas de l'anode polie, on observe une élévation rapide, au cours de l'électrolyse, du potentiel anodique initial qui prend bientôt une valeur limite ; lorsque l'anode est platinée, l'élévation du potentiel est lente et continue, et dans ce cas, plus la température est basse, plus l'élévation du potentiel est forte.

D'après Fœrster, cette différence entre la façon dont se comportent les anodes platinées et les anodes polies a une grande importance pour la préparation industrielle des chlorates : on obtient un meilleur rendement avec les anodes en platine platiné. Ce fait est du reste général ; les oxydations se font beaucoup mieux avec ces dernières et le rendement est meilleur parce que la quantité d'oxygène gazeux formée est, en présence d'un composé oxydable, beaucoup plus faible qu'avec les anodes en platine poli.

Les cathodes que l'on emploie dans la fabrication du cuivre

électrolytique sont faites de cuivre pur ; elles peuvent être laminées, mais comme il est assez difficile d'avoir de grandes lames régulières et assez minces, on les prépare en déposant une couche de cuivre sur une feuille de papier ou de métal que l'on recouvre d'un enduit conducteur empêchant l'adhérence de la feuille déposée, laquelle peut être constituée par de la plombagine seule ou mélangée de paraffine.

Comme le représentent les figures 32 à 37, on adopte généralement, afin de pouvoir facilement suspendre les anodes et les cathodes dans les cuves électrolytiques, les combinaisons les plus simples ; lorsqu'elles n'ont pas d'oreilles, on se sert de barres transversales et de crochets passant dans des trous ménagés à leur partie supérieure ou des tiges directement fixées aux cathodes ou faisant corps avec les anodes. Mais dans la plupart des plaques coulées, on ménage généralement des oreilles pour les suspendre.

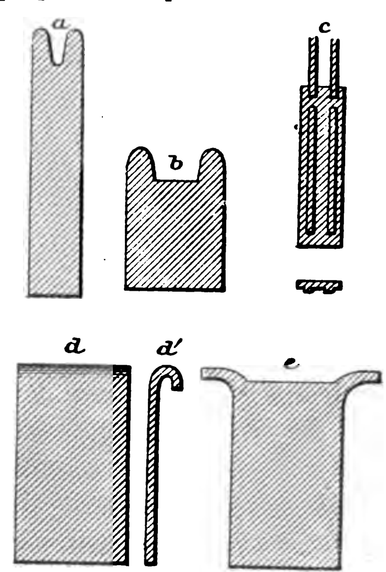


Fig. 32 à 37. — Différents types d'électrodes employées dans l'affinage des métaux.

a, anode de la Nichols Chemical C°. — *b*, anode de la Cooper Queen Consolidad Mining C°. — *c*, coupe verticale et horizontale d'électrode. — *d*, anode en nickel de l'Orford Copper C°. — *d'*, la même, vue de côté. — *e*, cathode en nickel de l'Orford Copper C°.

Electrodes tournantes. — On emploie depuis quelque temps des électrodes tournantes pour l'analyse électrochimique, la cathode étant simplement constituée par une spirale de platine. Il vaut mieux cependant employer le platine iridié qui est plus rigide ; un alliage à 20 p. 100 d'iridium convient parfaitement pour cet usage. La surface active totale de l'électrode est d'environ 23 centimètres carrés. L'anode est constituée par un fil de platine de 1 millimètre de diamètre enroulé sur deux ou trois spires.

Les résultats obtenus avec cette forme d'électrodes dans l'ana-

lyse du cuivre sont très satisfaisants ainsi qu'on peut s'en rendre compte par les chiffres indiqués dans le tableau suivant :

SULFATE de cuivre employé	COURANT en ampères	DIFFÉRENCE de potentiel	TEMPS en minutes	CUIVRE métallique déposé
0,0506	0,45 — 4,8	2,7 — 6	35	0,0498
0,1013	0,6 — 2,0	2,8 — 4,8	38	0,1005
0,1266	1,0 — 5,5	3,0 — 9	42	0,1253
0,1013	0,5 — 2,0	5,0 — 7,6	40	0,1009
0,1266	0,45 — 3,0	»	40	0,1266
0,1266	0,5 — 4,5	»	35	0,1263

Comme le platine coûte très cher, on cherche à le remplacer par d'autres métaux d'un prix de revient plus faible et l'on y arrive dans certains cas, sans grave inconvénient. Ainsi une spirale en fil de *nickel* donne toute satisfaction pour le dosage d'un grand nombre de métaux, tels que le cuivre, le zinc, le fer. Du reste, le platine est parfois attaqué par certains électrolytes, et en particulier par une solution de cyanure de potassium ; à plus forte raison, en est-il de même des autres métaux employés comme électrodes. Cependant l'*iridium*, que l'on est parvenu à préparer à 99 p. 100 de pureté, n'est attaqué par aucun réactif ; il est dur comme de l'acier et il peut être placé dans l'eau régale bouillante sans être dissous.

Electrodes bipolaires à anode soluble. — On donne le nom d'électrodes bipolaires à celles qui jouent à la fois le rôle d'anode et de cathode dans un même appareil et qui, de cette façon, simplifient de beaucoup la construction des électrolyseurs.

Si nous considérons le cas particulier de l'électrolyse du sulfate de cuivre, il est à présumer que le rapport du poids de cuivre déposé sur l'intercathode au poids de cuivre déposé sur la cathode doit être égal au rapport de la surface de l'interélectrode à la section de l'électrolyseur. Mais en réalité, les chiffres obtenus sont beaucoup plus faibles ; dans un tel système, le poids de cuivre déposé sur l'intercathode étant sensiblement égal au poids de métal dissous à l'interanode, l'électrode bipolaire ne change pas

de poids et il n'est pas possible, par pesée directe, de savoir ce qui se passe pendant l'opération électrolytique.

MM. Brochet et Barillet ont tourné la difficulté en constituant l'électrode bipolaire par deux lames de cuivre de 10 centimètres de côté, réunies dos à dos par des bagues de caoutchouc ; la cuve employée a 13,5 cm. de côté et la hauteur du liquide est également de 13,5 cm. En supposant le flux du courant régulier, le cuivre déposé sur l'intercathode devrait être égal à $\frac{10^2}{13,5^2}$, c'est-à-dire 55 p. 100 du cuivre déposé sur la cathode. Les résultats obtenus par ces chimistes, pendant une heure, avec des électrodes distantes de deux fois 3 centimètres, sont consignés dans le tableau suivant :

INTENSITÉ CORRIGÉE	CUIVRE DÉPOSÉ SUR		RAPPORT $\frac{B}{A}$
	la cathode (A)	l'intercathode (B)	
amp.	gr.	gr.	p. 100.
0,21	0,248	0,025	10,1
0,47	0,555	0,132	23,8
1,12	1,322	0,427	32,3
1,34	1,582	0,530	33,5
1,85	2,181	0,817	37,4
2,80	3,309	1,499	45,4

Les électrodes bipolaires de cuivre tendent donc à s'opposer au passage du courant et déforment le flux dans un électrolyseur à sulfate de cuivre. Il en est de même de celles de platine.

MM. Brochet et Barillet sont conduits naturellement à admettre dans ce phénomène l'existence d'une résistance apparente due à un phénomène de polarisation. D'après eux, la bonne utilisation des électrodes bipolaires exige que celles-ci forment cloison étanche, les espaces réservés à la circulation du liquide devant être aussi restreints que possible pour éviter les pertes par dérivation, considérables même avec les anodes solubles.

Lorsque l'appareil demande une agitation énergique, que l'on peut du reste obtenir en faisant circuler l'électrolyte transversalement entre les électrodes dans tous les compartiments à la fois, les électrodes doivent être enchâssées dans des cadres de grande

dimension pour que leur utilisation soit rationnelle ; enfin, dans un électrolyseur, on pourra employer des pièces métalliques ne communiquant pas avec les électrodes, non seulement si le métal agit comme anode insoluble, mais également s'il agit comme anode soluble. Mais aucune règle précise ne peut être donnée à ce sujet : la nature de l'opération électrolytique seule permettra de guider l'opérateur dans le meilleur choix à adopter.

Relation entre les phénomènes électrolytiques et la température des électrodes. — D'après Moldenhauer, si l'on emploie comme électrodes des tubes de platine fermés à leur extrémité inférieure, dans le but d'introduire un thermomètre dans la cavité cylindrique ainsi constituée, on constate que dans l'électrolyse de l'acide sulfurique dilué, par exemple, la température de l'anode est toujours plus élevée que celle de l'électrolyte. Cette différence de température dépend de la densité du courant ; ainsi, pour une densité de 80 ampères par centimètre carré, elle atteint 4°,9 avec l'acide à 26 p. 100 et 11°,7 avec l'acide à 72 p. 100.

La différence de température est plus faible à la cathode qu'à l'anode ; l'effet Joule pouvant être négligé, la différence de température doit être proportionnelle à la chaleur de réaction des phénomènes en jeu aux électrodes.

Lorsqu'on remplace l'acide sulfurique par l'acide phosphorique, les phénomènes sont les mêmes ; mais dans l'électrolyse de l'acide chlorhydrique, une action différente se produit à l'anode. Dans les solutions de chlorure de potassium, la température de l'anode croît d'abord jusqu'à un maximum, puis décroît ensuite brusquement d'une façon périodique ; ce phénomène est attribué par Moldenhauer à la décharge alternative des ions OH et des ions de chlore.

Lorsque, dans l'électrolyse de l'acide sulfurique, on maintient la température des électrodes constante en y faisant passer une circulation d'eau froide, on remarque qu'avec l'acide dilué, la formation d'acide persulfurique est augmentée avec le refroidissement; mais avec l'acide concentré, la différence est faible. Il en est du reste de même pour la formation du persulfate d'ammonium et du percarbonate de potassium.

Diaphragmes. Constitution des diaphragmes : amiante, ciment, matières organiques. — On donne le nom de diaphragme (fig. 38), dans les appareils d'électrolyse, à la partie de ces appareils qui empêche les anions et les cathions de réagir les uns sur les autres après avoir été libérés pendant le passage du courant à travers l'électrolyte. Le diaphragme n'est généralement pas disposé comme une simple cloison dans la cellule à électrolyse ; mais on fait souvent avec la matière poreuse un vase s'adaptant à la forme de la cellule et de dimensions plus petites et l'on introduit ce vase dans la cellule, une électrode étant ensuite placée dans ce vase et l'autre en dehors du diaphragme.

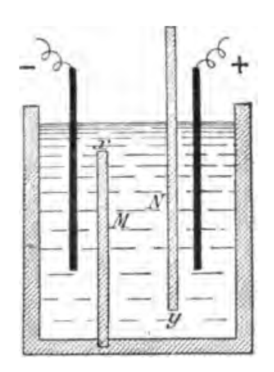


Fig. 38. — Schéma d'un appareil à électrolyse avec diaphragmes.

x et y, diaphragmes. — MN, épaisseur de la couche liquide comprise entre les diaphragmes.

Au début, on fabriquait les diaphragmes avec de la terre de pipe ou faïence poreuse, substance capable de résister aux acides, mais malheureusement attaquable par les alcalis d'une façon énergique. L'inconvénient des vases poreux est qu'ils ne peuvent se prêter à des installations importantes ; ils ne conviennent que lorsqu'il n'y a pas circulation du liquide.

L'*amiante*, employée à l'état de carton ou de toile, rend de grands services pour la fabrication des diaphragmes ; le produit appelé improprement « porcelaine d'amiante » possède l'avantage d'être excessivement poreux. Pour lui donner de la consistance, on lui ajoute souvent une certaine quantité de kaolin, ce qui la rend plus plastique et plus régulière.

Aux usines de Bitterfeld, on se sert de diaphragmes dans lesquels la membrane en amiante (fig. 39 à 43) est soutenue par deux séries de baguettes *a*, *b* en matière résistant aux agents chimiques, comme le verre ou la porcelaine. Ces baguettes sont placées vis-à-vis l'une de l'autre (fig. 39), ou de façon à alterner entre elles (fig. 40), ou bien dans le même plan (fig. 41), ou enfin perpendiculairement les unes aux autres (fig. 42). La forme générale de ce diaphragme est mise en évidence par la figure 43. La masse du diaphragme proprement dite est tendue autour des cadres *d* et

d_1, munis de rainures dans lesquelles sont logées les extrémités des séries de baguettes internes *b*, tandis que les extrémités des baguettes extérieures *a* sont maintenues en position convenable par des rubans de caoutchouc *f* ou des fils métalliques. Lorsque le diaphragme est de grande dimension, on peut encore ajouter des cadres d_2 et d_3 aux rubans *f* entre les deux cadres *d* et d_1.

Pour protéger les diaphragmes contre l'attaque des produits gazeux de l'électrolyse, on a récemment imaginé un procédé consistant à les munir d'un seul côté ou des deux côtés de lames

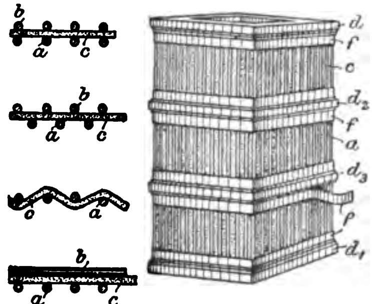


Fig. 39 à 43. — Formes diverses de diaphragmes en amiante.

Fig. 44. — Appareil avec diaphragme muni de jalousies.

disposées en forme de jalousies. Comme on le voit très nettement sur la figure 44, les jalousies sont dirigées obliquement de bas en haut. *A* représente le compartiment des anodes, *K* celui des cathodes, *P* une plaque d'amiante formant le diaphragme, q_1, q_2, q_3 les lames de jalousies disposées obliquement de bas en haut et E_d, E_k les électrodes.

Lorsqu'on se sert de *ciment* pour la constitution des diaphragmes, on doit donner à celui-ci de la porosité en le gâchant d'une façon spéciale ou en l'additionnant de sel marin ou de soufre ; dans le premier cas, un simple lessivage à l'eau enlève le sel ; dans le second, il faut employer le sulfure de carbone. Pour donner au ciment de la solidité, on le gâche avec de l'amiante ou de la laine.

Quant aux *matières organiques* employées pour la construction des diaphragmes, elles concernent principalement le papier-parchemin que l'on protège en le recouvrant d'une couche d'oxychlo-

rures alcalino-terreux, en ajoutant au liquide anodique du chlorure de calcium ou de magnésium, à la dose de 2 p. 100 ; le papier ou le carton est imprégné d'albumine coagulée, ensuite de collodion, de gélatine insolubilisée, soit par le bichromate, soit par l'aldéhyde formique. On peut employer ces substances soit seules, soit mélangées avec d'autres matières minérales.

Diaphragmes métalliques. — Une lame de platine placée entre deux électrodes dans un bain de liquide électrolysable, constitue un diaphragme métallique, agissant comme un diaphragme en faïence, c'est-à-dire laissant passer les liquides et le courant, mais s'opposant au passage des gaz et des précipités, si les trous ont un diamètre suffisamment restreint.

M. Brochet, qui s'est particulièrement occupé de l'étude des diaphragmes métalliques, s'est servi pour cela d'un appareil composé de cadres en ébonite en forme d'U : la lame à étudier est placée entre deux de ces cadres et, extérieurement, se trouvent deux plaques épaisses de métal fermant l'appareil et servant d'électrodes ; leur surface utile est de 67,5 cm^2. environ. La lame de platine de 0,01 cm. d'épaisseur se trouve au milieu de la distance des électrodes. Si l'on suppose une telle lame formant cloison étanche entre les deux compartiments, elle se comportera comme électrode bipolaire parfaite et ses deux côtés agiront par toute leur surface, soit comme anode soit comme cathode.

Si l'on perce la lame métallique d'un trou au centre, une certaine partie du courant passera par ce trou et le rapport de cette quantité à la quantité totale sera d'autant plus élevé que l'intensité sera plus faible ou le rapport de la surface de l'ouverture à la surface de la lame plus élevé. Le dépôt de cuivre sera toujours limité de cette façon par une ligne très nette : ce sera une équipotentielle correspondant à la tension de décomposition du bain, soit du sulfate de cuivre si l'expérience est effectuée avec ce sel. Si la lame présente plusieurs trous, chacun d'eux agira de la même façon et, s'il y a lieu, les cercles se réuniront d'après les règles de raccordement des lignes équipotentielles.

Lorsque les cercles empiètent complètement les uns sur les autres, la lame entière agit comme un diaphragme, même si la

tension aux bornes est supérieure au double de la tension de la décomposition. Ainsi, avec cinq trous de 0,05 cm., 0,10 cm., 0,20 cm., 0,40 cm. et 0,40 cm. de diamètre, le dernier ayant la forme carrée et les essais étant effectués avec une lame de platine et une solution de sulfate de cuivre, les diamètres de la zone neutre sont de 2,5 mm., 5 millimètres, 7 millimètres, 10,5 mm., 13 millimètres pour une intensité de courant de 1 ampère ; pour 1,5 ampère, les chiffres obtenus sont plus faibles. Si l'on suppose la lame de platine augmentant peu à peu d'épaisseur, le diamètre de la zone neutre continuera à diminuer et la partie électrode-bipolaire empiètera peu à peu sur la partie diaphragme. Il faut alors tenir compte de la résistivité beaucoup plus faible du métal qui facilite le passage des lignes de courant. Les lames épaisses seront donc d'un emploi plus difficile et donneront de moins bons résultats que les diaphragmes minces.

BIBLIOGRAPHIE

Les théories modernes de l'Electrolyse (A. Hollard, *Revue générale des Sciences*, 15 mai 1898, p. 358 et 30 mai 1898, p. 411).

Les méthodes et les théories électriques en chimie (Nernst, *Revue générale des Sciences*, 28 février 1902, p. 200).

L'accumulateur et l'électrochimie (J. Izart, *l'Electricien*, 24 janvier 1903, p. 55).

Le phénomène de l'électrolyse (G. Rosset, *l'Eclairage électrique*, nos 3, 4, 5, 12, année 1905).

Electrolyseur et procédés d'électrolyse (*La Nature*, 7 novembre 1896, p. 363).

De la décomposition chimique (Berthelot, *Revue Scientifique*, 10 janvier, 20 mars, 17 avril, 23 mai, 4 septembre, 25 septembre, 30 octobre et 20 novembre 1880).

Sur la phase initiale de l'électrolyse (Piltschikoff, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 25 mars 1889 et *Revue Scientifique*, 6 avril 1889, p. 438).

Sur les procédés destinés à constater l'action électrolytique d'une pile (Berthelot, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 134, 21 avril 1902, p. 873).

Ampèremètre électrolytique Bredig et Hahn (*L'Eclairage électrique*, 2 mars 1901, p. 341).

Sur deux méthodes pour l'étude des courants dans les circuits ouverts et des courants de déplacement dans les diélectriques et les électrolytes (de Nicolaïeff, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 119, 3 septembre 1894, p. 469).

Démonstration de l'électrolyse des sels fondus (Richard Lorenz, *Zeitschrift für*

Elektrochemie, t. 7, p. 877, 15 novembre 1900 et *l'Eclairage électrique*, 9 mars 1901, p. 373).

Note sur l'électrolyse des sels (Adolphe Renard, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 15 février 1886 et *Revue scientifique*, 20 février 1886, p. 251).

Sur la force électromotrice de contact (Pilt, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 15 juillet 1889 et *Revue Scientifique*, 27 juillet 1889, p. 120).

Sur la cristallisation métallique par transport électriqne de certains métaux dans l'eau distillée (Th. Tommasina, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 130, 5 février 1900, p. 325).

Recherches sur la conductibilité électrolytique et le frottement interne dans les solutions salines (P. Marsoulier, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, mars 1900 et *Revue Scientifique*, 31 mars 1900, p. 404).

Expériences sur les courants de faible voltage appliqués aux corps fondus ou en vapeurs (J. Garnier, *Revue Scientifique*, 9 février 1895, p. 181).

Les décharges à haute tension (*Revue Scientifique*, 11 mars 1893, p. 318).

Etude expérimentale de l'effluve, applications chimiques et industrielles (Albert Nodon, *l'Electricien*, 19 août 1905, p. 120).

Sur la décharge disruptive dans les électrolytes (K. R. Johnson, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 133, 5 août 1901, p. 332).

Etude sur l'action chimique de la décharge silencieuse (W. Lob, *Zeitschrift für Elektrochemie*; 13 avril 1906 et *l'Eclairage électrique*, 16 juin 1906, p. 437).

Sur l'étincelle de l'excitateur de Hertz (C. Tissot, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 132, 15 avril 1901, p. 929).

Actions chimiques exercées par l'effluve électrique. Méthodes (M. Berthelot, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 126, 14 février 1898, p. 561).

Actions chimiques de l'effluve électrique. Composés azotés en présence de l'azote libre (Berthelot, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 126, 14 mars 1898, p. 775).

Décharge disruptive dans les électrolytes (A. Broca et Turchini, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 132, 15 avril 1901, p. 915).

Electrolyse par courant alternatif (Kinter, *l'Eclairage électrique*, 10 mars 1906, p. 400).

Remarques sur l'emploi des courants alternatifs en chimie et sur la théorie des réactions qu'elles déterminent (M. Berthelot, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 138, 9 mai 1904, p. 1130).

Electrolyse par courant alternatif (Dauneel, *Elektrotechnische Zeitschrift*, 1er mars 1906 et *l'Eclairage électrique*, 28 avril 1906, p. 157).

Sur l'emploi des courants alternatifs en électrolyse et sur les phénomènes de réduction produits par l'action de ces courants (André Brochet et Joseph Petit, E. Pearse et Ch. Couchet, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 138, 8 février 1904, p. 359 et 361).

Electrolyse par courant alternatif (Wilson, *Faraday Society*, 3 juillet 1905 et *l'Eclairage électrique*, 21 octobre 1905, p. 110).

Sur l'influence des ions complexes dans l'électrolyse par courant alternatif (A. Brochet et J. Petit, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 138, 15 février 1904, p. 419).

Influence de la fréquence dans l'électrolyse par courant alternatif (A. Brochet et J. Petit, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 139, 6 juin 1904, p. 1421).

Influence de la densité de courant dans l'électrolyse par courant alternatif (A. Brochet et J. Petit, *Comptes rendus de l'Académie des sciences,* t. 139, 18 juillet 1904, p. 193).

Sur les conditions de mise en activité chimique de l'électricité silencieuse (M. Berthelot, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. 131, 12 novembre 1900, p. 772).

Sur la variation de résistance d'un conducteur électrolytique dans un champ magnétique (H. Bagard, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. 128, 9 janvier 1899, p. 91).

Recherches sur l'attaque des anodes en platine-iridium dans l'électrolyse des chlorures alcalins (Denso, *Zeitschrift für Elektrochemie,* t. 147, 6 mars 1902 et *l'Éclairage électrique,* 16 mai 1902, p. 215).

Les charbons électriques (Jean Escard, *le Carbone et son industrie,* p. 479, Dunod, Paris, 1906 et *l'Eclairage électrique,* 8 septembre 1906, p. 363).

Sur un phénomène de refroidissement observé dans les fils d'argent plongés dans l'eau et parcourus par des courants électriques (E. Rogowsky, *la Houille Blanche,* décembre 1905, p. 296).

Note sur l'altération qu'éprouve le charbon de cornue lorsqu'il sert d'électrode positive dans la décomposition des acides (Debray et Péchard, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. 137, 4 juillet 1887, p. 27).

Sur le graphite artificiel et sur le platine-iridium comme anodes (Fœrster, *Zeitschrift für Elektrochemie,* t. 8, p. 143, 6 mars 1902, et *l'Eclairage électrique* 10 mai 1902, p. 213).

Electrolyse d'une solution ammoniacale avec des électrodes de charbon (Millot, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. 79, 30 novembre 1874, p. 1262).

Produits d'oxydation du charbon par l'électrolyse d'une solution ammoniacale (Millot, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* t. 101. 17 août 1885, p. 432).

Sur l'électrolyse avec des électrodes tournant rapidement (Sand, *Zeitschrift für Elektrochemie* et *l'Eclairage électrique,* 10 juin 1905. p. 397).

La décomposition des anodes (Ad. Jouve, *l'Electricien,* 26 mars 1904, p. 204; 2 avril 1904, p. 217 ; 9 avril 1904, p. 233 et 17 avril 1904, p. 251).

Electrode tournante pour l'analyse électrochimique (F. M. Perkin, *The Electrician,* 15 juin 1906 et *l'Eclairage électrique,* 21 juillet 1906, p. 116).

L'électrolyse avec des anodes de platine polies et platinées (F. Fœrster, *l'Eclairage électrique,* 23 juillet 1904, p. XLII).

Electrodes pour analyses électrochimiques (*L'Electricien,* 17 octobre 1903, p. 254).

Sur l'emploi d'électrodes tournantes pour les dépôts électrolytiques (Amberg, *l'Eclairage électrique,* 10 juin 1905, p. 398).

Relation entre les phénomènes électrolytiques et la température des électrodes (Moldenhauer, *Zeitschrift für Elektrochemie.* 26 mai 1905 et *l'Eclairage électrique,* 21 octobre 1905, p. 113).

Sur les électrodes bipolaires à anode soluble (A. Brochet et C. L. Barillet, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. 135, 8 décembre 1902, p. 1049).

Sur les électrodes parasites (Delvalez, *Revue Scientifique,* 19 octobre 1895, p. 501).

La fabrication des charbons électriques, charbons pour électrodes (*Portefeuille economique des Machines,* Béranger édit., Paris, 1902, p. 70).

Matériaux Bigot très résistants aux actions chimiques et électrochimiques (*l'Eclairage électrique*, 13 septembre 1902, p. CLV).

Panier anodique Jacolliot pour électrolyse (*L'Eclairage électrique*, 13 septembre 1902, p. CLVI).

Sur les diaphragmes metalliques (A. Brochet, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 136, 4 mai 1903, p. 1062).

Sur les qualités que doivent posséder les charbons employés comme électrodes (*l'Eclairage électrique*, 18 mai 1901, p. LXXXVI).

Dynamo pour travaux électrochimiques (*L'Electricien*, 4 janvier 1902. p. 15).

Sur le transport électrique de la chaleur (Houblevigne, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 117, 16 octobre 1893, p. 516).

Sur la conductibilité moléculaire des sels en dissolution étendue (P. Joubin, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 124, 1er février 1897, p. 228).

Sur un nouvel électrolyseur (D. Tommasi, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*. t. 122, 18 mai 1896, p. 1122).

L'industrie électrochimique française (Henry Gall, *Extrait des Comptes rendus des travaux du Congrès de la Houille Blanche*, Grenoble, 1902).

Le rôle de la tension de cohésion et des principes de Coppler et de Weber dans la théorie de l'électrolyse (*L'Eclairage électrique*, 30 juillet 1904, p. LVI).

Transport de force et électrochimie (E. F. Côte, *la Houille blanche*, novembre 1903, p, 353).

Influence des gaz sur la séparation des métaux par électrolyse : séparation du nickel et du zinc (Hollard et Bertiaux, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* t. 137, 23 novembre 1903, p. 853).

Dosage électrique du plomb dans les sulfates et les chromates. Application à l'analyse des verres plombeux et des chromates de plomb (C. Marie, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 130, 9 avril 1900. p. 1032).

Séparation électrolytique du nickel et du zinc (Hollard et Bertiaux, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 138, 20 juin 1904, p. 1605).

Dosage électrolytique du nickel dans les aciers (O. Ducru, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 5 octobre 1897, p. 881).

Sur le dosage électrolytique du bismuth (Hollard et Bertiaux, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 16 juillet 1900, p. 179 et 1er août 1904, p. 366).

CHAPITRE II

PRÉPARATION ÉLECTROCHIMIQUE INDUSTRIELLE DES MÉTALLOIDES ET DE LEURS COMPOSÉS

Préparation industrielle de l'hydrogène et de l'oxygène par électrolyse : influence de la conductibilité et de la nature des électrodes. — Appareils Renard. Ducretet, Latchinow, Garuti, Schmidt-Oerlikon, Schuckert, Schoop, pour la décomposition électrolytique de l'eau. — Prix de revient de l'hydrogène et de l'oxygène électrolytiques. — Voltamètre à gaz tonnant. — Décharges électriques à travers la vapeur d'eau. — Electrolyse de l'eau par courant alternatif. — Applications industrielles de l'hydrogène et de l'oxygène d'électrolyse. — Préparation du fluor : procédé Moissan, procédé Poulenc et Meslans. — Iode. — Soufre et acide sulfurique. — Acide persulfurique et persulfates électrolytiques. — Persulfates de potassium, de sodium et d'ammonium, — Hydrosulfites. — Acide cyanhydrique et cyanures. — Platino-cyanure de baryum. — Silicium. — Oxydes de plomb et de chrome. — Baryte. — Carbonates alcalins. — Céruse. — Hydrocarbonates de zinc et de cuivre. — Percarbonate de potassium. — Permanganates alcalins. — Chromates et bichromates. — Ammoniaque. — Couleurs artificielles minérales. — Bibliographie.

Préparation industrielle de l'hydrogène et de l'oxygène par l'électrolyse de l'eau. — Généralités. — Les applications de l'hydrogène et de l'oxygène ne se bornent plus aujourd'hui à quelques préparations de laboratoire et à des expériences de synthèse chimique : l'oxygène a de nombreux emplois dans la métallurgie, la médecine et l'hygiène ; d'un autre côté, l'hydrogène étant le plus léger de tous les gaz, il convient parfaitement pour l'ascension des ballons ordinaires et des ballons sondes. Or, l'eau est composé uniquement l'hydrogène et d'oxygène : en combinant ces deux gaz à très haute température, on fabrique de l'eau ; et réciproquement, en décomposant l'eau, on obtint à la fois de l'hydrogène et de l'oxygène à l'état de gaz.

Il y a bien longtemps que l'emploi du courant électrique pour provoquer cette décomposition a été signalé ; mais, jusqu'à ces dernières années, cette méthode n'avait reçu aucune application industrielle.

Pour fabriquer de l'oxygène industriellement, on avait jusqu'ici utilisé le procédé consistant à le retirer de l'air atmosphérique au moyen du bioxyde de baryum. En chauffant ce corps il s'empare de l'oxygène en le séparant ainsi de l'azote qui se trouve mélangé avec lui dans l'air, tandis qu'à une plus haute température, l'oxygène se dégage du produit et il peut ainsi être recueilli seul. Quant à l'hydrogène servant au gonflement des ballons, on se contente encore généralement aujourd'hui de le préparer par l'action de l'acide sulfurique dilué sur le zinc ou le fer.

L'oxygène obtenu par le bioxyde de baryum n'est malheureusement pas pur : il contient de l'azote et ne titre que 90 p. 100 ; celui que l'on prépare au moyen de l'air liquide contient également de l'azote et on ne recueille que 75 p. 100 d'oxygène.

Au contraire, l'oxygène extrait de l'eau par électrolyse est rigoureusement pur, de même que l'hydrogène qui prend naissance dans cette même opération. Il y a donc tout intérêt à chercher un procédé économique et industriel permettant de préparer industriellement, sur une grande échelle, ces deux gaz, oxygène et hydrogène, qui sont appelés à rendre plus tard de grands services. Les premières recherches industrielles sur cette préparation sont cependant récentes, car elles ne datent que de vingt-cinq ans environ bien que la décomposition électrolytique de l'eau soit connue depuis plus d'un siècle.

Ainsi que nous le verrons dans les chapitres qui vont suivre, l'hydrogène est obtenu dans presque toutes les opérations électrolytiques ; en particulier, l'industrie des chlorates en fournit des quantités considérables, bien qu'on ne paraisse pas encore avoir su en tirer profit, sans doute à cause de la grande proportion d'oxygène qui s'y trouve mélangée. Cela est regrettable, car cet hydrogène pourrait être utilisé dans les usines mêmes qui le produisent indirectement, comme combustible, en remplacement du charbon : il réaliserait de cette façon une grande économie sur le prix de revient des substances fabriquées. Naturellement, le gaz hydrogène pur ne saurait être employé directement, la température de sa flamme étant par trop élevée ; mais on pourrait s'en servir avec avantage comme complément d'autres gaz, tels que le gaz à l'eau ou le gaz pauvre.

Une des causes principales qui s'est opposée pendant longtemps à l'application industrielle de la décomposition électrolytique de l'eau doit être recherchée dans la nécessité d'employer du platine comme électrodes, tous les autres métaux utilisés comme anode étant attaqués par l'acide sulfurique. De plus, par l'emploi du voltamètre, on obtient au pôle positif, non seulement de l'oxygène, mais un mélange de ce gaz et d'ozone ; il y a donc, de ce fait, perte d'une certaine quantité d'oxygène. De même il y a perte d'hydrogène par la réduction des composés oxygénés, tels que l'acide persulfurique et l'eau oxygénée, qui restent dans l'électrolyte pendant cette opération.

En remplaçant le platine par le plomb, on produit bien l'électrolyse de l'eau, mais les résultats sont rarement satisfaisants. Pour obtenir un bon rendement, il faut modifier la composition de l'électrolyte, c'est-à-dire remplacer l'acide sulfurique par des alcalis. De cette façon, les gaz obtenus sont doués d'une grande pureté et l'on peut, en outre, substituer aux électrodes de platine des électrodes de fer ou de nickel qui sont d'un prix de revient très faible.

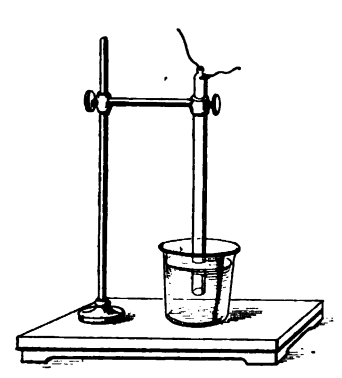


Fig. 45. — Synthèse de l'eau au moyen de l'étincelle électrique.

Jusqu'à la fin du XIX[e] siècle, l'eau avait été regardée comme un élément et c'est Cavendisch qui, en 1781, constata que l'hydrogène, en brûlant, produisait de l'eau. En 1783, Lavoisier et Meusnier reconnurent la composition de ce liquide et prouvèrent, aussi bien par la synthèse (fig. 45) que par l'analyse, qu'il était formé uniquement d'oxygène et d'hydrogène. L'analyse de l'eau par la pile qui, ainsi que nous le disions plus haut, fut le point de départ de la préparation électrolytique des deux gaz composants, a été effectuée tout d'abord par Carlisle et Nicholson qui reconnurent comme Lavoisier que le volume de l'hydrogène est à peu près le double de celui de l'oxygène ; c'est à l'aide du voltamètre, que nous étudierons plus loin, que cette expérience a été réalisée.

La composition de l'eau en poids, qu'il nous est indispensable

de connaître au point de vue auquel nous nous plaçons, pourrait se déduire de sa composition en volumes, à l'aide des densités des gaz oxygène et hydrogène; mais la plus faible erreur sur ces densités altérerait le rapport des poids : il vaut donc mieux la déterminer directement. Sans nous préoccuper des détails d'expériences que le lecteur pourra connaître par la simple lecture de mémoires sur cette question, nous dirons que la méthode généralement employée pour cette détermination consiste à faire passer un courant d'hydrogène sec et pur sur un poids connu d'oxyde de cuivre chauffé dans un ballon de verre vert. L'oxyde est réduit par l'hydrogène et il se forme de l'eau qu'on recueille et qu'on pèse ensuite. La perte de poids de l'oxyde permet de calculer le poids de l'oxygène combiné avec l'hydrogène, le poids de l'hydrogène étant égal à la différence entre celui de l'eau formée et celui de l'oxygène.

Cette méthode qui, dès 1820, a été employée par Berzélius et Dulong, dans des recherches ayant trait à de petites quantités de matière, a été également appliquée en 1843 par Dumas avec les précautions nécessaires pour permettre aux résultats d'être rigoureusement exacts. Après plus de cinquante opérations en vue de cette détermination, dont dix-neuf ont réussi jusqu'au bout, et ont fourni plus d'un kilogramme d'eau, Dumas a trouvé que pour 100 parties en poids d'eau, il y avait 88,889 parties d'oxygène et 11,111 d'hydrogène; le rapport de ces deux derniers poids est donc le même que celui de 8 à 1.

Considérations théoriques sur l'électrolyse industrielle de l'eau, conductibilité du liquide, influence de la nature des électrodes. — D'après Kohlrausch, la conductibilité électrique de l'eau distillée, dans le vide et à la température de 18°, est de 0,000.000.000 025, celle du mercure étant prise pour unité ; d'après cela, l'eau conduit donc le courant électrique quarante milliards de fois moins bien que le mercure. Comme la résistance d'un ohm est égale à celle d'une colonne de mercure de 106 centimètres de hauteur sur un millimètre carré de section, on peut représenter l'ohm par une couche d'eau qui aurait 100 mètres carrés de surface et 265 millimètres d'épaisseur.

Mais ce qu'il est curieux de remarquer, c'est qu'il suffit d'une très faible quantité de matière ajoutée au liquide, acide sulfurique ou alcali, pour qu'un courant de force électromotrice modérée puisse traverser l'eau et la décomposer. Sous l'action du courant, l'hydrogène se porte alors à la cathode, ainsi qu'il a été dit, et l'oxygène à l'anode.

Pour montrer l'influence exercée par la nature des électrodes sur la décomposition ou la non-décomposition électrolytique de l'eau, il nous suffira de citer l'expérience de Tommasi. Ce savant, à qui l'électrochimie doit un grand nombre de recherches personnelles et des applications intéressantes de ses procédés, a affectué des expériences sur la décomposition de l'eau distillée en utilisant comme anodes, des lames ou des tiges composées d'argent, de cuivre, de platine ou d'or ; dans les deux derniers cas, il a pu constater que, même par l'emploi d'un fort courant électrique, l'eau n'est pas décomposée et, par suite, on ne recueille ni hydrogène ni oxygène.

L'expérience est ainsi conduite : dans un tube en U contenant de l'eau distillée (fig. 46), on plonge deux électrodes de platine distantes l'une de l'autre de 1 centimètre environ et on les met en communication avec les deux pôles d'une pile Daniell composée de deux éléments en tension ; le courant électrique ne passe alors pas et aucun dégagement gazeux ne se manifeste. Si l'on remplace l'anode de platine par une anode d'argent, on ne constate pas non plus de changement appréciable dans le liquide, même après dix-huit heures d'expériences. Mais si, après avoir retiré l'anode, on verse dans la branche qui la renfermait, une goutte d'acide chlorhydrique, on voit apparaître un trouble blanc laiteux ayant tous les caractères du chlorure d'argent.

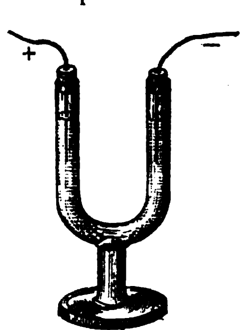


Fig. 46. — Tube à électrolyse.

Que s'est-il donc passé dans ce cas ?

L'acide chlorhydrique n'a fait autre chose que de précipiter la faible quantité d'oxyde d'argent qui se trouvait dissoute dans l'eau, et, comme l'argent ne décompose pas l'eau à la température

ordinaire, M. Tommasi en conclut que l'eau a dû être décomposée par le courant. Le cuivre donne les mêmes résultats que l'argent. Mais avec l'or on ne constate aucune décomposition électrolytique.

M. H. Fontaine n'est pas d'accord avec M. Tommasi au sujet de ses conclusions, étant donné, d'après lui, qu'un liquide ne peut changer de conductibilité que s'il change de nature ; on peut donc remplacer la théorie précédente par celle-ci : les anodes en argent et en cuivre ne peuvent amener dans l'eau que des traces de matières étrangères ; cependant celles-ci sont suffisantes pour modifier notablement sa conductibilité, d'après ce qui a été dit plus haut. On doit donc s'en tenir aux faits observés, c'est-à-dire admettre simplement que l'argent et le cuivre altèrent l'eau pure, tandis que l'or et le platine la laissent intacte.

Conditions favorables à l'électrolyse industrielle de l'eau. — Emploi de l'acide sulfurique et des alcalis. — L'électrolyse de l'eau peut s'opérer dans de bonnes conditions, si l'on additionne ce liquide de 5 p. 100 d'acide sulfurique. Parmi les différentes théories émises pour expliquer le rôle de cet acide dans la décomposition de l'eau, nous citerons d'abord celle de Gordon.

D'après ce savant, on peut considérer l'électrolyse de l'eau acidulée comme due seulement à la décomposition de l'acide sulfurique : le radical SO^4 se porte sur l'électrode positive où il se combine avec l'eau de la solution pour reformer l'acide SO^4H^2, de sorte qu'avec une très faible quantité d'acide sulfurique, on peut obtenir, d'après cette manière de voir, une grande quantité d'oxygène et d'hydrogène.

Selon Bourgoin, l'acide sulfurique se concentre régulièrement à l'électrode positive dans les solutions très étendues ; le seul groupement capable de s'électrolyser serait celui correspondant à la formule $SO^4H^2, 2H^2O$. A l'électrode positive on aurait $SO^3 + 3O$ et à la cathode 6H. Et, par suite d'une réaction secondaire entre l'eau et $SO^3 + 3O$, le groupement $SO^4H^2, 2H^2O$ se reformerait d'après la réaction :

$$SO^3 + 3O + 3H^2O = SO^4H^2, 2H^2O + 3O.$$

Janeczeck admet que dans l'électrolyse de l'eau, c'est dans la

décomposition de l'eau oxygénée que l'on doit voir le dégagement d'oxygène ; l'eau oxygénée se décomposerait en eau et oxygène.

Outre l'acide sulfurique, on peut employer avantageusement, comme électrolyte, la soude caustique. Mais il est difficile de trouver des électrodes qui ne soient pas attaquées pendant l'électrolyse; au point de vue commercial, le fer employé comme électrode négative, donne de bons résultats. Lorsqu'on emploie un alcali, l'anode doit être insoluble et ne pas donner lieu à la production d'oxyde ou d'hydrate, lorsque le courant traverse l'électrolyte.

Les constantes généralement admises pour l'eau sont les suivantes :

CONSTANTES PHYSIQUES et électrochimiques.	EAU	OXYGÈNE	HYDROGÈNE
Poids atomique.	»	16	1
Poids moléculaire.	18	32	2
Poids spécifique	1	1,10562	0,0696
Poids du litre	1000	1.430,3 gr.	0,19 gr.
Volume occupé par un gramme .	1 cm³	699 cm³.	11,11 lit.
Un coulomb décompose ou libère.	0,0939 mgr.	0,0829 mgr.	0,01036 mgr.
Un ampère-heure décompose ou libère	0,3351 gr.	0,298 gr.	0,0373 gr.

La quantité d'énergie nécessaire pour décomposer 9 grammes d'eau en 8 grammes d'oxygène et 1 gramme d'hydrogène est représentée par 34 500 calories-grammes. Un ampère-heure libère 0,0373 gr. d'hydrogène, ainsi que l'indique le tableau ci-dessus et produit un travail de :

$$0,0373 \times 34,500 = 1287 \text{ calories-grammes.}$$

Comme un watt-heure ne représente que 859 calories-grammes, il faut 1,5 watt heure pour libérer 0,0373 gr. d'hydrogène. Par conséquent, la différence de potentiel doit être de 1,5 volt.

On ne recueille pas tout l'oxygène produit, à cause de la formation dans l'électrolyte d'acide persulfurique ou de persulfate ; la quantité de ce corps qui prend ainsi naissance est fonction de

la densité de l'acide employé, de la température de l'électrolyte et de la densité du courant.

A titre d'exemple, nous indiquerons, d'après Elbs et Schönherr, que pour une densité de 50 ampères par mètre carré, l'acide employé ayant une densité de 1,30, la perte d'oxygène est de 47,2 p. 100, alors qu'elle ne serait que de 4,4 p. 100 avec un acide ayant 1,20 de densité. En pratique, on a du reste soin de régler cette densité et l'intensité du courant afin de réduire au minimum les pertes d'oxygène.

D'après Richard, la théorie qui consiste à admettre que, dans l'électrolyse de l'eau additionnée d'acide ou de sels, c'est l'eau elle-même qui est décomposée par le courant, n'est pas admissible. Elle est même insoutenable, car il n'y a pas plus de raison pour que l'acide sulfurique rende l'eau conductrice que pour que l'eau rende l'acide conducteur : l'eau pure n'est pas conductrice; l'anhydride pur ne l'est pas plus. La conductibilité est fonction de la composition du *mélange* d'acide et d'eau qui, *seul*, est regardé comme conducteur.

Il en est de même de la théorie citée plus haut qui consiste à admettre que l'acide seul se décompose puis se reforme aux dépens de l'eau. Nous avons déjà indiqué ce qui se passe dans le cas de l'acide sulfurique; pour la soude employée comme électrolyte, on aurait :

$$4NaOH = 4Na + 4OH$$
$$4Na + 4H^2O = 2H^2 + 2NaOH$$
$$4OH = 2H^2O + O^2.$$

Cette théorie repose, d'une part, sur l'hypothèse insoutenable que l'acide seul conduit le courant et, d'autre part, sur une complication inutile de réactions qui n'ont probablement pas lieu.

Une théorie qui s'applique aux deux cas, aussi bien à l'acide sulfurique qu'à la soude, est résumée par les deux équations chimiques suivantes :

$$2H^{2+2x}SO^{4+x} = 2H^2 + O^2 + 2H^{2x}SO^{3+x}$$
$$2NaO^{1+x}H^{1+x} = 2H^2 + O^2 + 2NaO^xH^{2x-1}.$$

Cette théorie repose sur ce fait que, seul, le mélange d'acide ou de sel et d'eau est conducteur et forme un tout, dans lequel

passe le courant : ce n'est pas l'un ou l'autre des constituants qui est décomposé, mais les deux, soit, dans le cas de l'acide sulfurique, l'électrolyte contenant de l'hydrogène, de l'oxygène ou du soufre en quantités qui correspondraient à la concentration du mélange utilisé.

Diaphragmes. — Bien que la décomposition de l'eau soit simple en apparence, elle se complique, au point de vue industriel, de la condition essentielle suivante : la parfaite séparation des deux gaz. Dans ce but, on est fatalement obligé de se servir d'un diaphragme qui doit être à la fois perméable à l'électrolyte, imperméable aux gaz et aussi peu résistant que possible. Là, réside toute la difficulté et l'on a épuisé sans grand succès toutes les matières généralement employées dans ce but dans les opérations électrolytiques.

Les premiers appareils pour l'électrolyse industrielle de l'eau étaient pourvus de diaphragmes constitués par des vases poreux ordinaires, mais ils ne donnèrent pas de bons résultats. Aujourd'hui, ils sont remplacés par des diaphragmes métalliques formés d'une mince feuille d'acier; nous savons, en effet, que si, dans une cuve électrolytique, on interpose une lame métallique, cette lame se comporte comme électrode bipolaire, c'est-à-dire comme anode sur une face et comme cathode sur l'autre, ainsi que nous l'avons dit précédemment. En un mot, les choses se passent comme si l'on se trouvait en présence de deux cuves au lieu d'une seule.

Mais ceci ne sera vrai que si la lame métallique constitue une cloison parfaitement étanche; si elle ne couvre pas entièrement la section traversale du liquide à électrolyser, une partie du courant pourra passer par l'électrolyte lui-même; de sorte que la lame métallique sera susceptible de fonctionner, dans certaines conditions, comme diaphragme, c'est-à-dire comme séparateur.

Avec les diaphragmes métalliques on se sert d'un électrolyte alcalin. Lorsque la force électromotrice qui traverse l'électrolyte dépasse 3 volts, ces feuilles métalliques deviennent précisément ce que nous avons appelé des électrodes bipolaires, fonctionnant à la fois comme anode et comme cathode. Mais au-dessous

de 3 volts, elles jouent simplement le rôle de diaphragmes et il n'y a aucune perte de gaz sur l'une ou sur l'autre de leurs faces.

Voltamètres. — Nous n'avons pas l'intention d'entreprendre une étude détaillée des voltamètres employés dans les laboratoires et dans l'industrie; mais nous en dirons cependant quelques mots, leurs usages tendant à se multiplier, non comme appareils producteurs d'hydrogène et d'oxygène, mais comme étalons et appareils de mesure dans l'étude des phénomènes électrolytiques. Ils sont en général disposés de façon que l'on puisse déterminer la quantité d'éléments mis en liberté à l'une ou l'autre électrode, quelquefois même aux deux, pendant une opération donnée. Comme, d'un autre côté, on peut connaître, par simple lecture, à l'aide de galvanomètres ou de compteurs électriques, la quantité d'énergie qui traverse le voltamètre pendant le même temps, il est toujours facile d'établir un contrôle certain entre ces deux sortes d'appareils.

On distingue deux groupes principaux de voltamètres : les voltamètres à poids et les voltamètres à volume. Comme leur nom l'indique, les premiers sont disposés de telle façon qu'on puisse rigoureusement mesurer la quantité des éléments solides ou liquides qui apparaissent aux électrodes et plus particulièrement le poids des métaux qui se déposent à la cathode pendant l'électrolyse. Les seconds sont destinés à mesurer le volume des substances gazeuses résultant de l'opération électrolytique.



Fig. 47. — Voltamètre ordinaire.

Le voltamètre le plus connu est celui que l'on emploie généralement dans les laboratoires pour démontrer la décomposition électrolytique de l'eau. Il se compose essentiellement (fig. 47) d'un verre dont le fond est recouvert intérieurement d'une couche de mastic isolant; deux électrodes de platine le traversent et ces dernières sont recouvertes chacune d'une éprouvette graduée. Si l'on verse dans le vase de l'eau acidulée et si l'on fait traverser ce

liquide par un courant électrique en mettant en communication les fils de platine avec une pile de force électromotrice suffisante, un dégagement gazeux se manifeste aussitôt : l'éprouvette contenant la cathode se remplit d'hydrogène H et celle contenant l'anode se remplit d'oxygène O; le rapport entre les volumes gazeux d'hydrogène et d'oxygène est sensiblement égal à 2/1 pendant toute la durée de l'opération.

Au lieu de ce dispositif, on peut se servir d'un simple tube en U contenant dans une de ses branches un fil de platine; le phénomène a lieu de la même façon que dans l'appareil précédent, mais on munit les deux bouchons qui ferment les extrémités du tube par de petits tubes destinés à conduire le gaz dans des récipients appropriés.

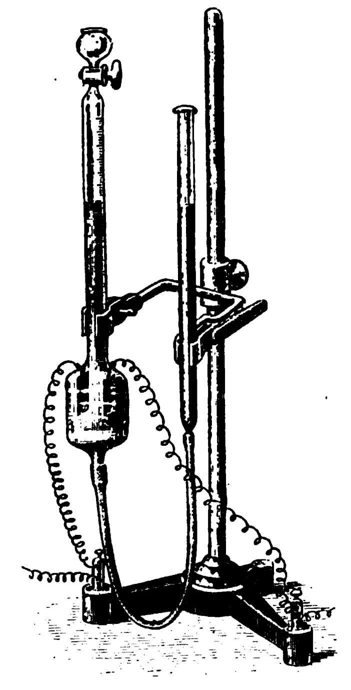


Fig. 48. — Voltamètre Walter-Neumann.

Parmi les voltamètres à acide, on peut citer celui de Bunsen; il se compose d'un tube auquel sont soudés deux fils de platine communiquant à l'intérieur de ce tube avec deux lames de platine ayant sensiblement la même surface. Un petit barboteur, rodé dans le col, ainsi que trois ampoules disposées horizontalement, sont destinés à recevoir de l'acide sulfurique concentré qui remplit le rôle d'agent dessèchant lorsqu'on veut recueillir le mélange gazeux à l'état sec sur le mercure. Mais, lorsqu'on veut recueillir les gaz sur l'eau, cette précaution est inutile, puisque, une fois desséché par l'acide, le mélange gazeux s'humidifierait de nouveau en traversant l'eau.

Le voltamètre Walter-Neumann, qui a été proposé en Allemagne pour l'électrolyse de l'eau, consiste (fig. 48) en une ampoule de verre soudée à une échelle divisée, surmontée d'un robinet et d'un entonnoir. Deux lames de platine soudées à des fils de même métal sont disposées à l'intérieur de l'ampoule, tandis que

les extrémités des fils sont mises en communication avec les deux pôles d'une source d'énergie électrique. A la base de l'ampoule se trouve une tubulure communiquant par un tube de caoutchouc avec un tube droit non divisé, maintenu par une pince à ressort.

Le volume de gaz dégagé pendant l'électrolyse est déterminé par la lecture du niveau de l'eau dans la cloche graduée, en prenant toutes les précautions nécessaires pour que la pression soit la même dans les deux branches de l'appareil, afin que les résultats soient aussi exacts que possible.

Appareil Renard pour l'électrolyse de l'eau. — On doit à M. Renard un appareil permettant de produire industriellement de l'hydrogène et de l'oxygène par la décomposition électrolytique de l'eau et qui permet de recueillir environ 1 mètre cube d'hydrogène pour une dépense de travail égale à 10 chevaux-heures. Comme on produit en même temps 500 centimètres cubes d'oxygène, on obtient au total 1 500 centimètres de gaz pour une dépense de 10 chevaux-heures.

Pour arriver à ce résultat, en réduisant les frais d'installation au minimum, on transforme le voltamètre ordinaire de laboratoire en appareil industriel, en séparant les gaz par des cloisons poreuses convenables et en remplaçant l'acide sulfurique par une dissolution de soude caustique; de cette façon, on peut employer le fer, la fonte ou l'acier comme électrodes, aux deux pôles de l'appareil.

Pratiquement, l'appareil électrolyseur se compose d'un grand vase cylindrique en tôle servant en même temps de récipient pour l'eau et d'électrode négative. L'électrode positive se compose d'un tube perforé, également en tôle, porté par un couvercle de même métal, et fermant hermétiquement le vase extérieur tout en étant isolé de celui-ci d'une façon convenable. Le diaphragme est constitué par un sac d'amiante, ligaturé sur l'électrode intérieure au moyen de cuivre isolé; l'oxygène se dégage à l'intérieur du tube central, et l'hydrogène dans l'espace annulaire compris entre ce tube et le récipient extérieur.

Parmi les différents appareils de ce genre construits par M. Renard, nous pouvons citer un voltamètre capable de pro-

duire 158 litres d'hydrogène à l'heure. Le courant nécessaire à l'opération est de 365 ampères sous 2,7 volts ; le grand cylindre de fer a 3^m,405 de longueur et 38 centimètres de diamètre ; l'épaisseur du fer est de 2 millimètres. L'appareil est complètement fermé à sa partie supérieure et les électrodes sont isolées par une lame de caoutchouc. Au-dessus du niveau du liquide, l'électrode intérieure forme canal pour l'échappement du gaz. Quant à l'eau nécessaire à la production de l'hydrogène et de l'oxygène, elle est renouvelée, chaque fois que cela est nécessaire, à l'aide d'un robinet mettant le voltamètre en communication avec un réservoir situé au-dessus.

M. Renard a pu se servir de cet appareil pendant dix mois sans réparation et, au bout de ce temps, les deux électrodes et le sac d'amiante étaient en parfait état. De plus, les deux gaz ont toujours été purs et aucun mélange n'a pu être constaté ; l'oxygène obtenu ne contient aucune trace d'ozone, étant donnée la nature alcaline de l'électrolyte, et l'hydrogène est rigoureusement pur.

Appareils Ducretet. — Les appareils construits par Ducretet pour l'électrolyse de l'eau sont basés sur les mêmes principes que celui de Renard, mais ils s'appliquent plus aux travaux de laboratoire qu'à la production en grand de l'hydrogène et de l'oxygène.

Comme dans l'appareil précédent, le récipient extérieur VV (fig. 49), en fonte de fer, sert d'électrode négative et un vase poreux placé à l'intérieur de .celui-ci reçoit l'électrode positive constituée par de la tôle de fer ou un métal perforé. Comme électrolyte, on se sert également d'une solution alcaline composée de 1 000 grammes d'eau distillée pour 150 grammes de soude à la chaux. Deux gazomètres G*h* et G*o*, constitués par des récipients appropriés au volume des gaz que l'on désire recueillir, communiquent avec l'électrolyseur au moyen de deux tubes H et O amenant l'hydrogène et l'oxygène de l'appareil producteur. Ces tubes sont situés à la partie supérieure de l'appareil et, avant de conduire les gaz à recueillir dans les récipients, ils les obligent à traverser une couche de liquide ayant pour but de les laver complètement.

Cet appareil permet de recueillir environ 12 litres d'hydrogène et 6 litres d'oxygène par heure, en employant un courant ayant une intensité de 30 ampères et la force électromotrice nécessaire à la décomposition de l'eau.

Procédé Latchinow pour la décomposition de l'eau. — M. Latchinow qui, de même que M. le commandant Renard, s'est occupé de la production de l'hydrogène en vue du gonflement des ballons,

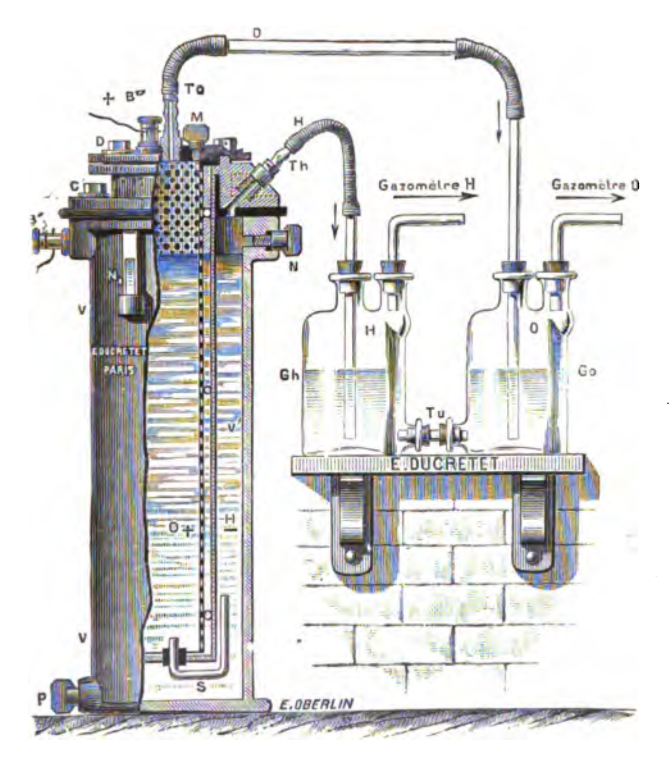


Fig. 49. — Appareil Ducretet pour la préparation de l'hydrogène et de l'oxygène par électrolyse.

a cherché surtout à réduire au minimum le poids du matériel nécessaire à cette préparation, afin de pouvoir effecter le gonflement des ballons sur place. Le dispositif qu'il a imaginé dans ce but se compose d'une batterie de 132 éléments placés sur trois rangs, chaque rangée étant disposée en tension. Une machine dynamo fournissant une puissance de 100 chevaux environ tra-

verse tous les appareils sous une différence de potentiel de 100 volts et une intensité de 600 ampères et chaque rangée d'éléments reçoit ainsi 200 ampères. On obtient de cette façon environ 264 mètres cubes d'hydrogène par jour.

Les deux gaz, après avoir été tout d'abord recueillis dans des appareils spéciaux, passent dans des séchoirs, puis dans un réservoir d'où ils sont conduits dans des cylindres en acier servant à leur transport. Au lieu de diriger les gaz par des procédés purement mécaniques, on peut se servir d'un compresseur qui permet de comprimer séparément l'hydrogène et l'oxygène sans cependant les mélanger.

D'après les calculs de M. Latchinow, si l'on tient compte du coût de la force motrice, de la dynamo et de l'amortissement du matériel, le prix de revient de l'hydrogène nécessaire pour gonfler un ballon de 640 mètres cubes est de 80 francs environ. Mais il faut remarquer qu'on obtient en même temps 330 mètres cubes d'oxygène qui permettent d'abaisser beaucoup ce prix.

Electrolyseur Garuti. — Dans l'appareil Garuti, les anodes et les cathodes sont disposées parallèlement et elles sont en fer, de

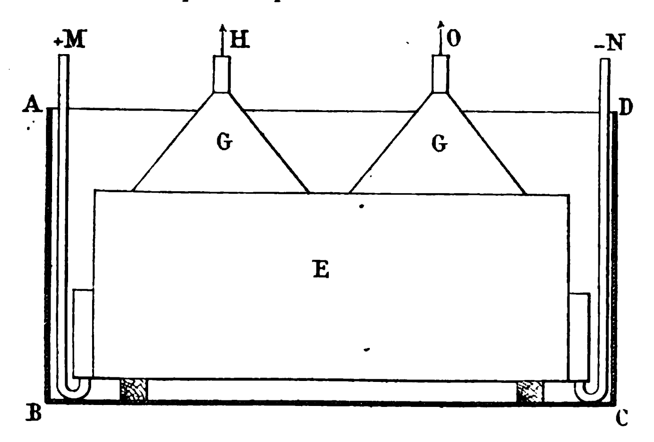


Fig. 50. — Electrolyseur Garuti pour la préparation industrielle de l'hydrogène et de l'oxygène (coupe verticale).

même que les diaphragmes. Ces derniers sont percés d'une infinité de petits trous que les gaz ne peuvent traverser en vertu de la tension capillaire lorsque les diaphragmes plongent dans le liquide.

En outre, ces diaphragmes étant constitués par un métal, ils se comportent ici comme un corps inerte et non comme une électrode bipolaire. Ces appareils sont employés dans un certain nombre d'usines italiennes et françaises et notamment au parc aérostatique de Tivoli, près de Rome.

Cette dernière usine, qui a été installée en 1898, sert spécialement au gonflement des ballons militaires. L'énergie électrique, fournie par la station du Tivoli, distante de 27 kilomètres, est reçue sous forme de courant monophasé à la tension de 2 000 volts, ramené ensuite à celle de 50 volts. Les éléments sont au nombre de 51 répartis en trois groupes de 17 chacun, chaque groupe utilisant 400 à 500 ampères sous 40 à 50 volts.

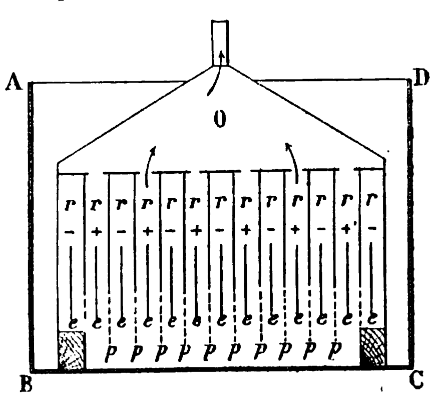


Fig. 51. — Electrolyseur Garuti (Détails d'un élément).

Un élément se compose d'un récipient rectangulaire en fer E (fig. 50) contenant une solution à 14 p. 100 d'hydrate de sodium dans de l'eau de pluie, dans lequel plonge un second récipient en fer O (fig. 51) placé l'ouverture en bas et divisé en un certain nombre de compartiments *r* à l'aide de minces feuilles d'acier. Chacun de ces petits compartiments, fermé par en haut et ouvert en bas, renferme alternativement des anodes et des cathodes en fer *e*, mises en communication électrique avec les deux conducteurs M et N chargés d'amener le courant à l'appareil. A la partie supérieure de chaque compartiment est ménagée une ouverture de faible section destinée au passage des gaz, lesquels sont recueillis séparément.

La force électromotrice nécessaire à cette opération est de 2,45 volts et le rendement en hydrogène atteint pratiquement 87 p. 100 du rendement théorique. Le prix de revient d'un mètre cube d'hydrogène et d'un demi-mètre cube d'oxygène n'est que de 0,20 fr., en comptant le prix du courant électrique à raison de 96,60 fr. le kilowatt-an.

En France, on fabrique également de l'oxygène et l'hydrogène par le procédé Garuti, à l'usine de Montbard (Côte-d'Or). Cette usine renferme 49 éléments Garuti montés en série et absorbant 300 ampères sous 90 à 100 volts. Les appareils employés sont entièrement en tôle, hermétiquement clos et soudés autogènement dans ce but; on n'a donc pas à craindre la transformation de la solution de potasse en carbonate de potassium ; c'est-à-dire que la même quantité de potasse sert pendant une durée indéfinie d'opérations électrolytiques. L'entretien et la surveillance sont également réduits à leur minimum et la seule main-d'œuvre réside dans le renouvellement de l'eau des électrolyseurs.

La production moyenne de l'appareil est de 1 mètre cube environ de gaz par 4 kilowatts-heures. Une fois préparés, les gaz hydrogène et oxygène sont conduits à leurs gazomètres respectifs par une canalisation composée uniquement de fer. De temps en temps on procède à des analyses de gaz, soit chimiquement par la méthode de Hempel au moyen de la liqueur cupro-ammoniacale, soit physiquement à l'aide du densimètre de Winssinger encore appelé balance aérostatique, et qui fournit des indications continues.

Lorsque les gaz sont destinés à être envoyés à une certaine distance, on les comprime à la pression de 150 kilogrammes par centimètre carré dans des tubes-bouteilles en acier étirés sans soudure et d'une grande résistance mécanique. La contenance de ces récipients varie de 300 litres à 7 mètres cubes environ et leur poids est de 9 à 10 kilogrammes par mètre cube de gaz emmagasiné.

Lorsque ces bouteilles doivent effectuer un long parcours avant d'arriver à destination, il faut avoir bien soin, surtout en été, de ne pas les exposer trop longtemps, si cela est possible, aux radiations solaires. Il s'est, en effet, produit plusieurs fois des accidents très graves par suite d'une dilatation subite des gaz à l'intérieur de leur récipient résultant d'une longue exposition au soleil et du manque de résistance des tubes destinés à contenir ces gaz sous pression.

Électrolyseur Schmidt-Œrlikon. — Cet électrolyseur, qui est tout récent, résulte des recherches de Schmidt sur la détermination des

conditions les plus favorables à l'électrolyse de l'eau. Les deux électrodes sont en fonte et entre elles deux sont placés des diaphragmes servant d'isolateurs; les éléments sont montés en série et l'électrolyte est une solution à 10 p. 100 de carbonate de potassium. Les gaz qui se dégagent pendant l'opération traversent des ouvertures ménagées dans les plaques et pénètrent dans deux tubes séparés qui les conduisent à des séparateurs où ils sont séchés. L'électrolyte retourne ensuite des séparateurs à l'appareil électrolyseur par une conduite commune.

Cet appareil présente la particularité de fournir l'hydrogène et l'oxygène sous la pression de 2,50 m. d'eau; le premier contient 99 p. 100 de gaz pur et le second 97 p. 100. La force électromotrice nécessaire par élément est de 2,7 volts environ; mais, quelque temps après la mise en marche, quand la température a atteint environ 60°, il suffit d'une tension égale à 2,3 volts environ. Quant au renouvellement de l'eau pendant l'opération, il n'y a pas lieu de s'en préoccuper.

Avec une dépense d'énergie électrique de 20 kilowatts-heures, on produit avec ce dispositif environ 3 mètres cubes de gaz. La société Œrlikon construit du reste différents types d'électrolyseurs : dans l'appareil de laboratoire, la tension nécessaire pour l'ensemble des éléments est de 110 volts et l'intensité du courant de 7,5 ampères; l'appareil industriel absorbe 220 volts sous 100 ampères.

Procédé et appareil Schuckert. — Prix de revient de l'hydrogène et de l'oxygène électrolytiques. — L'électrolyte employé dans l'appareil Schuckert est une solution contenant 15 p. 100 de soude pour 85 p. 100 d'eau. L'appareil se compose de 40 éléments pour chacun desquels la tension est de 3 volts environ. Les gaz sont obtenus à un degré de pureté variant de 97 à 98 p. 100.

Une première installation effectuée avec ces appareils fonctionne à Hanau depuis 1896 avec un grand succès. Les appareils sont comparables à une sorte de pile immense à diaphragmes poreux, dont les électrodes sont en fer et en ébonite. Le courant qui traverse l'électrolyte possède une intensité de 200 à 300 ampères. L'installation n'exige aucune surveillance et il suffit

d'ajouter chaque jour la quantité d'eau nécessaire et de remplacer la solution de soude employée pour la rendre conductrice. On change les électrodes de fer lorsqu'elles sont trop détériorées, mais on peut malgré cela travailler sans arrêt.

D'après M. Flamel, on peut établir le devis d'installation et les frais de dépenses de la façon suivante :

FRAIS D'INSTALLATION	Machine à vapeur	31.250 fr.	106.250 fr.
	Dynamos et bains d'électrolyse	60.000 —	
	Bâtiments (290 mètres carrés)	15.000 —	
FRAIS D'EXPLOITATION JOURNALIÈRE	Charbon	67,50 fr.	162,50 fr.
	Huile et graisse	11,25 —	
	Main-d'œuvre	22,50 —	
	Réparations	7,50 —	
	Amortissement	17,50 —	
	Intérêt sur le capital à 10 p. 100	36,25 —	

Ce tableau nous permet de calculer le prix de revient des gaz ainsi fabriqués : il porte les 100 mètres cubes d'oxygène et les 200 mètres cubes d'hydrogène à 162,50 fr. Dans ces conditions, 1 mètre cube d'oxygène et 2 mètres cubes d'hydrogène reviennent à 1,63 fr. environ. Or, actuellement, le mètre cube d'hydrogène seul revient à 2,62 fr., car la dépense comprend 3 kilogrammes de zinc à 0,50 fr., 6 kilogrammes d'acide sulfurique à 0,188 fr., soit 1,50 fr. d'une part et 1,12 fr. de l'autre, sans même compter la main-d'œuvre. Avec le procédé électrolytique Schuckert, on dépense, en tenant compte de tout, de 0,80 fr. à 1 franc par mètre cube d'hydrogène, et, en outre, on a de l'oxygène dont la valeur commerciale est encore plus grande que celle de l'hydrogène et souvent supérieure à 1 franc le mètre cube : ce dernier peut être vendu soit comme produit pharmaceutique soit comme produit chimique pour la préparation du gaz oxhydrique.

Système électrolytique Schoop pour la décomposition de l'eau. — L'appareil Schoop se compose d'une caisse garnie intérieurement de plomb et remplie d'acide sulfurique pur étendu, ayant 1,23 de densité. Au travers des parois, deux tubes en plomb recouverts extérieurement de matière isolante ou deux groupes de tubes

montés en parallèle pénètrent dans ce récipient et sont élargis à leur partie inférieure en forme de cloche afin de ménager au passage du courant une plus grande surface. Ces tubes servent en même temps d'électrodes, et lorsque la partie en forme de cloche possède un diamètre de 9 centimètres environ, on peut faire passer d'une façon continue un courant de 25 ampères à travers l'électrolyte. Mais, au bout de quelque temps de fonctionnement, il se forme à l'électrode positive une couche de peroxyde de plomb et chaque élément constitue alors un véritable accumulateur de petite capacité fonctionnant à 3,3 ou 3,6 volts.

Si donc on utilise un courant de 110 volts, on peut monter en série 30 de ces éléments. D'après M. Giron, il faut avoir soin, pour empêcher le courant de la batterie de se décharger dans le réseau, d'insérer sur le fil d'amenée un disjoncteur à minimum qui a pour but de couper le circuit électrique dès que le courant tend à changer de sens par suite de deux forces électromotrices égales, mais de sens contraire.

Dans l'appareil Schoop, les tubes de décharge sont reliés aux tubes collecteurs au moyen de tuyaux en caoutchouc. Avant de laisser pénétrer l'hydrogène et l'oxygène dans leurs gazomètres respectifs, il est bon de disposer un manomètre sur la conduite; de plus, lorsqu'on veut se servir de l'oxygène pour des usages médicaux ou pharmaceutiques, on le fait passer dans un flacon laveur à acide sulfurique qui lui enlève sa vapeur d'eau.

Avec le dispositif employé, on peut obtenir 1 mètre cube de gaz (hydrogène et oxygène) par 6,2 à 6,8 chevaux-heures. Au point de vue de leur pureté, on a constaté que l'oxygène titre 99 p. 100 de gaz pur, 0,8 p. 100 de vapeur d'eau et 0,2 p. 100 d'hydrogène; à l'électrode négative, l'hydrogène titre environ 98 p. 100 de gaz pur. Le prix d'un appareil Schoop est de 125 à 160 francs, pour une installation donnant 1 mètre cube des deux gaz par journée de vingt-quatre heures, un cheval-heure électrique fournissant environ 48,75 litres d'oxygène et 97,5 litres d'hydrogène.

Voltamètre à gaz tonnant. — Cet appareil, qui est spécialement destiné à l'étude des réactions d'après la méthode d'Œttel, se compose (fig. 52) d'un vase en nickel N ayant environ 28 centi-

mètres de hauteur et 85 millimètres de diamètre et servant en même temps de cathode *b*. Il est fermé par un disque en ébonite AD et comprend à sa partie supérieure un système de bornes, d'écrous et d'anneaux en caoutchouc *oa o'a'* destiné à faire passer le courant électrique quand cela est nécessaire et à rendre l'appareil complètement étanche. Un cylindre C percé de trous est fixé également au couvercle tout en en étant isolé et il communique avec une borne extérieure *b'* amenant le courant; ce cylindre constitue l'anode de l'appareil électrolytique.

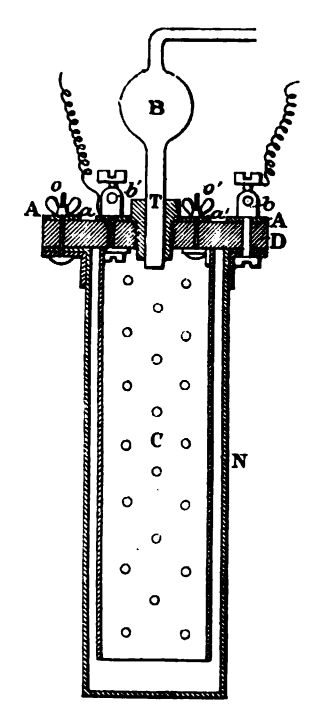


Fig. 52. — Voltamètre à gaz tonnant.

Lorsque le courant traverse l'appareil, le dégagement gazeux s'effectue par le tube TB mastiqué dans une pièce vissée dans le couvercle en ébonite. L'électrolyte se compose d'une solution de soude caustique NaOH pure, à 20 p. 100. Comme intensité, on peut se servir d'un courant de 50 ampères, mais il vaut mieux ne pas dépasser ce régime, car, à trop forte intensité, il se produit un échauffement assez considérable du système. Il est du reste toujours plus prudent de placer l'appareil dans un récipient d'eau courante, dès la mise en marche de l'opération, pour abaisser la température chaque fois qu'elle tend à devenir trop élevée.

Décharges électriques à travers la vapeur d'eau. — On s'est peu attaché jusqu'à ces dernières années à étudier les phénomènes chimiques qui accompagnent les décharges d'étincelles au sein des gaz. On sait cependant qu'un grand nombre de gaz composés se comportent, à ce point de vue, comme la plupart des solutions électrolysées, c'est-à-dire qu'ils éprouvent une décomposition plus ou moins complète lorsqu'ils viennent à être traversés par une décharge électrique. Mais il est en général difficile de se rendre

compte s'il s'effectue dans ce cas une véritable séparation des gaz constitutifs, présentant une complète identité avec le processus électrolytique des liquides ; et ce n'est que par voie spectroscopique qu'on peut, la plupart du temps, se rendre nettement compte s'il y a eu ou non séparation des éléments.

Cette action a cependant été étudiée pour l'eau. D'après les expériences de Perrot qui datent de 1861, la décomposition des gaz composés serait analogue à l'électrolyse des solutions. Au contraire, d'après Lidbury et Chapman (1903), on ne pourrait établir une véritable comparaison entre les deux sortes de phénomènes. Pour l'eau en particulier, on constate deux faits : d'abord, les quantités d'hydrogène et d'oxygène séparées dans un tube à décharge sont bien plus grandes que celles que l'on obtient en même temps dans un voltamètre à électrodes de nickel en solution de soude caustique inséré dans le même circuit ; ensuite les deux gaz dégagés dans le tube à décharge ne prennent pas les mêmes positions que dans le voltamètre ; dans le premier appareil, ils tendent à se séparer et à prendre des positions différentes, l'hydrogène s'accumulant à l'anode aussi bien qu'à la cathode et l'oxygène se portant vers le milieu du tube.

Ces constatations restent encore inexplicables. Quoi qu'il en soit, Thompson a formulé une hypothèse qui permettrait de les expliquer en partie : pour lui, les ions d'hydrogène seraient capables de porter des charges soit positives soit négatives, et c'est pour cela qu'ils pourraient prendre toutes sortes de positions dans le tube et s'accumuler à l'une ou l'autre électrode ; mais ce phénomène n'aurait pas lieu pour l'oxygène qui viendrait se dégager vers le milieu du tube.

Électrolyse de l'eau par courant alternatif. — On doit à Van Name et à Grafenberg toute une série de recherches en vue de la préparation de l'hydrogène et de l'oxygène par l'électrolyse de l'eau au moyen du courant alternatif. La réalisation d'un appareil pratique pour cette préparation présenterait, en effet, un grand intérêt au point de vue industriel, par suite de la facilité de transformation du courant, ce qui permet d'obtenir de fortes intensités sous de faibles différences de potentiel. Les facteurs qui influent

sur le rendement sont la fréquence et la densité du courant.

Dans leurs expériences, Van Name et Grafenberg se sont servis d'un courant alternatif ayant une fréquence assez constante, comprise entre 50 et 55 et, comme électrolyte, ils ont employé tantôt de l'eau acidulée à 20 p. 100, tantôt une solution de potasse au maximum de conductibilité. Les électrodes étaient constituées par des éléments très variés, tels que du charbon, du silicium, des métaux divers, et dans chaque cas, ils ont mesuré le pourcentage du gaz obtenu ainsi que le rendement.

Les rendements les plus élevés qui ont été observés sont environ la moitié de ceux que l'on obtient en se servant du courant continu; en raison de l'attaque des électrodes, ces rendements ne sont du reste constants que pendant un temps limité; aucune substance n'a, en effet, été trouvée comme remplissant parfaitement le rôle d'électrode, et, d'après les inventeurs, il est très difficile de trouver une matière qui, avec le courant alternatif, résiste bien aux fortes densités de courant. En effet, le charbon se pulvérise et ne donne qu'un faible rendement; le platine donne lieu à une dissolution lente et à un changement d'état superficiel; le silicium s'attaque peu à peu en solution acide et présente comme l'aluminium une forte résistance de passage; l'or se pulvérise avec les fortes densités de courant. Lorsqu'on se sert pour l'électrolyse de solutions alcalines, l'argent paraît être le métal convenant le mieux, mais il se dissout cependant peu à peu pendant l'opération électrolytique.

Applications industrielles de l'hydrogène et de l'oxygène électrolytiques. — Gaz oxhydrique. — Au cours de ses travaux sur la préparation industrielle de l'oxygène et de l'hydrogène par électrolyse, M. Schmidt a émis l'idée que la principale application de l'hydrogène serait dans la production de la lumière par incandescence au moyen d'un nouveau brûleur, appelé brûleur ou bec à hydrogène. Le prix du carcel-heure hydrogène serait de 0,025 centime, celui du carcel-heure acétylène étant de 0,059. Mais cette supériorité est contrebalancée par l'inconvénient suivant : à éclairement égal, l'appareil est sept ou huit fois plus lourd à transporter avec l'hydrogène comprimé qu'avec le carbure de calcium.

Malgré cela, l'emploi de l'hydrogène devrait être avantageusement suppléé à celui de l'acétylène, à condition toutefois qu'on puisse trouver un moyen de déceler les fuites et les causes possibles d'explosion, en ajoutant par exemple à l'hydrogène un gaz odorant avant de l'utiliser.

Mais le principal usage de l'hydrogène et de l'oxygène électrolytiques serait la production du gaz oxhydrique, permettant d'appliquer la haute température qu'il produit à la soudure autogène des métaux. Ce qu'il faut, ce n'est pas simplement obtenir une température excessivement élevée, mais une température facilement réglable et cela d'une façon connue, dans le but de souder convenablement toutes sortes de métaux dont les points de fusion sont très différents les uns des autres. Il faut en outre que le matériel employé soit transportable et peu encombrant, dans le but de faire l'application en un point quelconque de l'installation sans être conduit à employer de trop grandes longueurs de fils ou de tuyaux. Or, toutes les méthodes employées jusqu'ici pour l'obtention des températures élevées sont impropres à cet usage : l'arc électrique ne se règle pas facilement; le gaz à l'eau ne peut convenir que pour de grandes applications, puisqu'il nécessite l'application d'un gazogène; la thermite ne s'applique qu'à des pièces de forme invariable et enfin, le chalumeau oxyacétylénique, qui permet d'arriver jusqu'à 4 000° demande l'emploi d'un appareil producteur d'acétylène, souvent difficile à manier. Au contraire, avec le chalumeau oxhydrique, on n'a besoin, comme matériel, que de deux tubes d'acier, facilement transportables et s'adaptant à toutes les conditions nécessaires pour obtenir une bonne fusion des métaux en contact et une soudure parfaite.

D'après M. Izart, on peut arriver à de très bons résultats, non en se servant pour cela du chalumeau oxhydrique classique, mais en combinant les arrivées des deux gaz, oxygène et hydrogène, de telle façon que la flamme puisse se régler convenablement. C'est, en effet, ce que l'on fait en pratique : pour obtenir une température maxima, on emploie l'hydrogène et l'oxygène de façon que le rapport de leurs volumes corresponde à $2H + O$ et, pour obtenir une température minima, de telle façon que le volume de l'hydrogène soit très grand par rapport à celui de

l'oxygène. Si, par exemple, nous prenons le volume de l'oxygène comme unité, la proportion de l'hydrogène nécessaire pour obtenir une température voisine de 400° (plomb) sera de 40 ; pour 800° (laiton), elle sera de 11 ; pour 1 450° (acier), de 5 ; pour 1 800° (platine), de 3. La température maxima sera produite, ainsi qu'il vient d'être dit, en employant 2 volumes d'hydrogène ; cette température sera alors voisine de 2 150°.

Comme applications importantes de ce chalumeau industriel réglable, nous citerons d'abord son emploi dans les ateliers où les réparations doivent être effectuées avec rapidité ; on l'emploiera ainsi avec avantage lorsqu'on aura à rectifier un trou ovalisé ou à reboucher les fentes pouvant se produire dans des chaudières. On peut de même, par ce procédé, souder bout à bout des pièces métalliques de toutes sortes, et cela d'une façon presque instantanée : c'est ainsi que dans l'industrie électrique, en particulier, il rendra de grands services, en se substituant aux épissures et en assurant un parfait contact entre les extrémités des câbles à unir.

Préparation électrolytique du fluor. — Le fluor a été isolé en 1886 par Moissan, en électrolysant une solution de fluorhydrate de fluorure de potassium dans l'acide fluorhydrique anhydre. Ses premiers essais avaient porté sur le trifluorure d'arsenic, mais ils étaient restés sans résultat. Ce savant a imaginé différents dispositifs qui ont été décrits en détail dans son ouvrage sur cette question[1] et qui nous dispensent par conséquent d'en parler longuement ici.

Mais ces appareils étaient simplement construits au point de vue des travaux de laboratoire, dans lesquels le rendement en fluor était sans importance, ou à peu près, le but de l'électrolyse étant de préparer un corps pur, capable d'être étudié dans la suite. MM. Poulenc et Meslans ont pensé qu'il serait cependant intéressant d'avoir des appareils à grande production et à rendement élevé, avec le minimum de dépense : ils sont arrivés à ce résultat en construisant des appareils que nous décrirons plus loin.

[1] Moissan. — *Le Fluor*, Paris, Steinheil. éditeur.

1° *Procédé et appareils de Moissan.* — La préparation électrolytique du fluor en partant de son principal composé chimique, qui est l'acide fluorhydrique, est assez difficile à réaliser, cet acide anhydre étant, comme tous les hydracides, un non-électrolyte. On ne peut donc pas l'utiliser ici ; il faut employer une solution de fluorure de potassium ou plutôt de fluorhydrate de fluorure de potassium dans ce même acide, comme il a été dit plus haut.

Outre les premiers appareils employés dans la préparation du

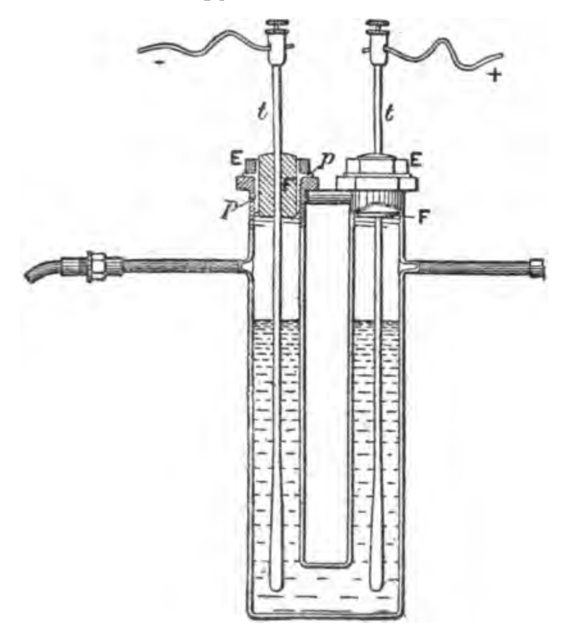


Fig. 53. — Appareil de Moissan pour la préparation du fluor.

fluor, M. Moissan s'est servi d'un grand appareil, ayant une capacité de 160 centimètres cubes et capable de contenir environ 100 grammes d'acide. Cet appareil se compose (fig. 53) d'un tube en U en platine, dans lequel se produit l'électrolyse ; les bouchons F qui ferment ce tube à la partie supérieure sont formés d'un cylindre de fluorine, entouré d'une feuille de platine *p* assez épaisse et portant un pas de vis qui permet de les fixer à l'intérieur du tube. Les tiges de platine qui servent d'électrodes traversent les bouchons de fluorine qui les isolent ainsi des autres parties de l'appareil, tandis que la partie supérieure de chaque branche du tube

est munie d'écrous en laiton E, permettant d'ouvrir ou de fermer l'appareil.

Celui-ci est alors placé dans un bain réfrigérant composé de chlorure de méthyle ou d'un mélange de glace pilée et de sel en poudre fine, afin d'opérer à une température voisine de — 25° (fig. 54). Pour éviter l'entraînement des vapeurs d'acide fluorhydrique par le fluor dégagé en cours d'expérience, on dispose à la suite de l'appareil à électrolyse un serpentin de platine maintenu dans du chlorure de méthyle à une aussi basse température que possible, soit à — 50° ; l'acide fluorhydrique bouillant à 19°,5, la presque totalité de ce composé sera liquéfiée à cette basse température et le gaz fluor produit sera presque complètement pur. Enfin, à la suite de ce petit serpentin, on dispose deux tubes de platine contenant des fragments de fluorure de sodium fondu, sel qui s'empare de l'acide fluorhydrique entraîné, à la température ordinaire, en formant un fluorhydrate de fluorure.

Au point de vue de ses propriétés, le fluor est un gaz légèrement verdâtre, d'odeur irritante ; sa densité est 1,265. Il n'attaque pas le verre lorsqu'il est pur et bien sec. Il enflamme un grand nombre de métalloïdes, tels que le brome, l'iode, le soufre, le phosphore, l'arsenic, le silicium cristallisé, le noir de fumée, etc., de même que les métaux alcalins.

La grande chaleur dégagée dans la combinaison du fluor avec l'hydrogène et avec les métaux explique la décomposition par cet élément, de l'acide chlorhydrique et des chlorures, même à l'état de dissolution, avec mise en liberté du chlore, et l'impossibilité de déplacer directement le fluor des fluorures par le chlore ou par l'oxygène.

Lorsqu'on désire étudier l'action du fluor sur un gaz quelconque, on peut se servir avantageusement du dispositif représenté par la figure 55. L'appareil se compose d'un tube de platine ayant environ 15 centimètres de longueur, fermé à ses deux extrémités par une plaque de fluorine bien transparente et portant latéralement trois petits tubes de platine ; deux de ces tubes arrivent au milieu de l'appareil et sont à peu près sur le prolongement l'un de l'autre, tandis que le troisième sert à la sortie

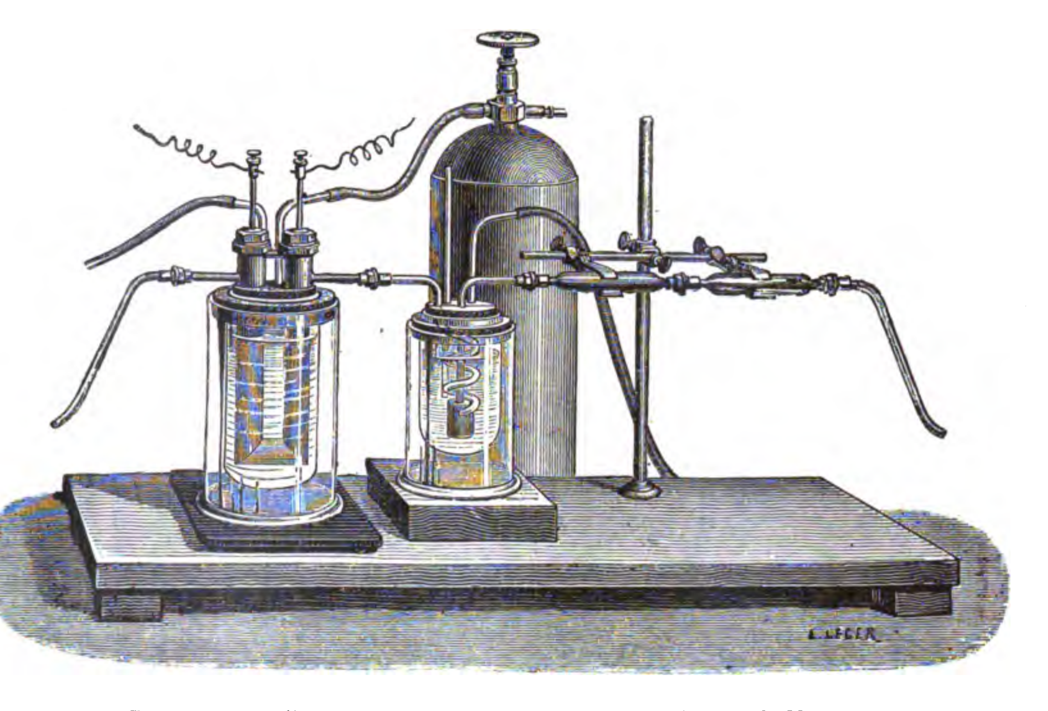


Fig. 54. — Installation pour la préparation du fluor par le procédé Moissan.

du produit obtenu qui peut se rendre, soit sur la cuve à eau, soit sur la cuve à mercure.

Moissan a également utilisé pour la préparation du fluor un appareil en cuivre, l'emploi du platine et l'usure des électrodes et du récipient rendant le premier appareil très coûteux. Après avoir étudié différents métaux dans ce but, il a remarqué que le cuivre était celui qui s'attaquait le moins à la condition toutefois que l'acide fût bien exempt d'eau. Avec un courant de 15 ampères, il a pu obtenir, avec cet appareil, un rendement par heure de

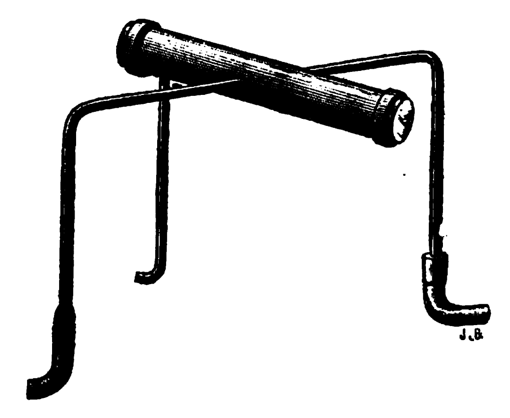


Fig. 55. — Dispositif permettant d'étudièr l'action du fluor sur les gaz.

5 litres environ, lorsque l'expérience ne dure que de six à dix minutes ; en employant un courant de 20 ampères sous le même voltage, le rendement peut s'élever jusqu'à 8 litres, mais dans ce cas, l'expérience ne saurait durer longtemps, car le liquide s'échauffe trop, malgré un refroidissement énergique de — 50° ; le gaz fluor entraîne des vapeurs abondantes d'acide fluorhydrique. Cet appareil en cuivre a donné de très bons résultats dans des expériences qui ont duré plusieurs heures et, en particulier, il a permis à Moissan d'étudier certaines combinaisons du fluor jusque-là inconnues, dans lesquelles on avait besoin d'un courant continu de ce gaz.

2° *Appareil industriel de Poulenc et Meslans.* — Dans leurs appareils, MM. Poulenc et Meslans se sont surtout attachés à résoudre les trois points suivants : 1° suppression des isolants

en fluorine, et, d'une façon générale, de tout joint dans la cellule anodique où le fluor prend naissance; 2° constitution d'un diaphragme inactif au point de vue électrolytique entre les cellules anodique et cathodique et qui, tout en étant aussi peu résistant que possible, permette une séparation complète des deux gaz qui se dégagent pendant l'opération, à savoir le fluor et l'hydrogène ; 3° réalisation de dispositifs permettant d'accroître la surface utile des électrodes et de réduire au minimum la couche d'électrolyte interposée entre elles, de façon à diminuer la résistance électrique de l'appareil, d'où résultera une augmentation du rendement en énergie et une diminution de l'échauffement du bain.

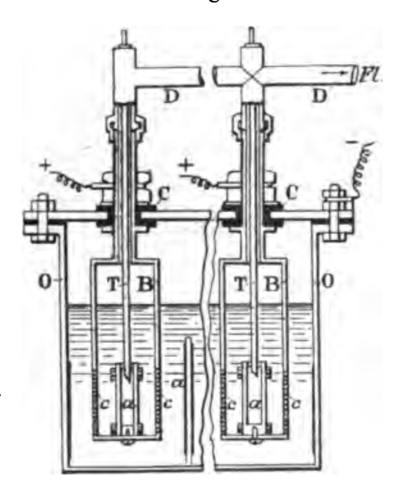


Fig. 56. — Appareil de Poulenc et Meslans pour la préparation industrielle du fluor.

La figure 56, qui représente une coupe d'un appareil industriel de Poulenc et Meslans, répond bien à ces desiderata. Il se compose d'une cuve rectangulaire OO en cuivre renfermant l'électrolyte constitué par une solution de fluorure de potassium dans l'acide fluorhydrique anhydre ; un couvercle également en cuivre est fixé sur cette cuve à l'aide de boulons et un joint en caoutchouc C assure l'étanchéité de tout le système. L'ensemble est relié au pôle positif de la source d'énergie électrique; des lames de cuivre sont fixées aux parois de la cuve et fonctionnent comme cathodes entre les diverses cellules anodiques. Cette cuve est refroidie pendant l'opération à l'aide d'un mélange réfrigérant extérieur. En B est une boîte rectangulaire en cuivre, de forme allongée et plate, fermée à sa partie inférieure et munie à sa partie supérieure de tubes lui servant de support et de tubes de dégagement au fluor.

Les anodes *a* sont formées par des boîtes plates, également en cuivre, sur lesquelles on a boulonné des plaques de platine et à l'intérieur desquelles circule un mélange réfrigérant amené par les tubes T, T. Le fluor qui se dégage des diverses cellules anodiques

pendant l'opération électrolytique, se dirige par un tube commun D dans un réfrigérant ascendant, où il se dépouille de l'acide fluorhydrique entraîné, lequel retombe ensuite dans l'appareil. De même, le gaz hydrogène qui se dégage des compartiments cathodiques abandonne par refroidissement les vapeurs acides qu'il a entraînées.

MM. Poulenc et Meslans ont également imaginé un appareil de laboratoire dont la figure 57 représente une coupe verticale et la

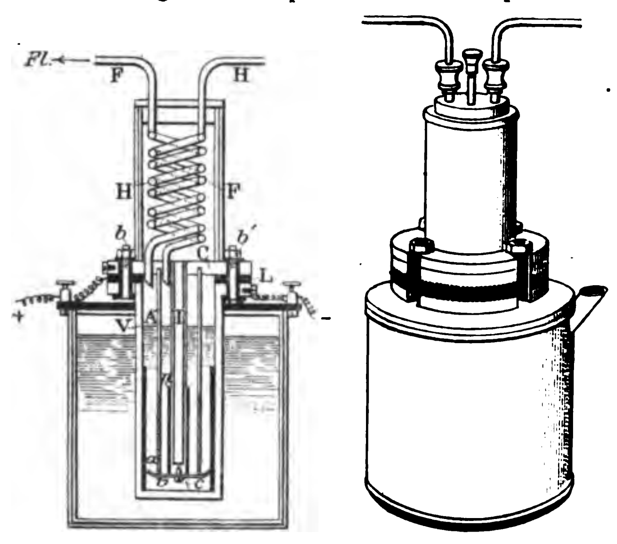


Fig. 57 et 58. — Appareil de laboratoire de Poulenc et Meslans pour la préparation du fluor (coupe verticale et vue extérieure de l'appareil).

figure 58 une vue extérieure. Il est basé sur le même principe que le précédent, mais il ne peut contenir que 150 centimètres cubes environ de solution électrolytique. Il se compose essentiellement d'un vase cylindrique V en cuivre contenant l'électrolyte et formant cathode, d'un couvercle C isolé du vase V par une rondelle de caoutchouc L et sur lequel sont brasés : le tube A qui est ajouré dans le bas, en *a*, le tube T qui vient s'ouvrir dans la boîte qui reçoit le liquide réfrigérant et deux serpentins dont l'un F sert au dégagement du fluor et l'autre H, à celui de l'hydrogène ; ils fonctionnent comme réfrigérants à reflux par la condensation des vapeurs d'acide fluorhydrique entraînées. L'ensemble est relié au pôle positif de la source d'énergie électrique, et le

vase cathodique lui-même est placé dans un mélange réfrigérant. Le courant électrique arrive à l'appareil par l'intermédiaire des bornes *b* et *b'*.

Iode. — Procédé Parker et Robinson. — Parker et Robinson ont indiqué une méthode qui permet d'obtenir électrolytiquement de l'iode en partant des iodures. Si, par exemple, on se sert d'iodure de potassium IK, il se produit tout d'abord de l'acide iodhydrique et de l'acide iodique qui finalement abandonnent leur iode.

L'appareil employé se compose d'un bac à électrolyse divisé en deux compartiments par une cloison poreuse ; dans l'un, on dispose une anode en platine ou en charbon, et dans l'autre une cathode en fer. Dans le compartiment anodique, on verse une solution aqueuse d'iodure de potassium, additionnée d'acide sulfurique pour empêcher la formation des composés oxygénés de l'iode; dans le compartiment cathodique, on verse une solution alcaline, telle que de la potasse ou de la soude. Sous l'influence du courant, l'iodure est décomposé : l'iode se dépose à l'anode, en vertu de son insolubilité presque complète dans l'eau. On le recueille par simple décantation et on le purifie ensuite par les procédés chimiques ordinaires.

Soufre et acide sulfurique. — M. Brochet a montré que l'électrolyse d'un sulfure alcalin donne à l'anode, suivant les conditions de concentration, soit du *soufre*, soit des composés d'oxydation allant jusqu'à l'*acide sulfurique*. L'électrolyse du sulfure de sodium, étudiée par Durkee, a montré en effet que, dès le début de l'opération, une certaine quantité de sulfate prend naissance, en même temps qu'il y a formation d'hyposulfite auquel correspond une quantité équivalente de soude caustique mise en liberté ; puis cet hyposulfite est oxydé à son tour, l'alcalinité disparaît, de sorte que le sulfure se trouve transformé intégralement en sulfate. Bartoli et Papasogli, qui ont constaté également cette oxydation, signalent en même temps un dépôt de soufre à l'anode.

D'après M. Brochet, le processus est tout différent si, au lieu d'effectuer l'opération en solution étendue, on opère avec une solution concentrée de sulfure, à une température comprise entre

50° et 70°. Il y a, dans ce cas, uniquement formation de soufre à l'anode, et à la cathode, de sodium qui, en présence de l'eau, donne immédiatement de la soude et de l'hydrogène.

Le soufre mis ainsi en liberté se dissout dans la solution concentrée de sulfure pour donner des polysulfures, et le liquide, d'abord incolore, jaunit peu à peu; mais, au fur et à mesure que la solution tend à s'enrichir en soufre, ce dernier se combine à l'hydrogène dégagé à la cathode et donne naissance à de l'hydrogène sulfuré qui régénère le sulfure de sodium primitif. On a la réaction suivante :

$$Na^2S + 2H^2O \leftrightarrows 2NaOH + 2H + S,$$

c'est-à-dire qu'on obtient de ce fait deux réactions inverses. L'emploi d'un diaphragme empêche cependant la seconde réaction de se produire.

Pour étudier l'électrolyse du sulfure de sodium sans diaphragme, on se sert de l'appareil d'Œttel, constitué par un vase de Bohême de forme très haute et de 165 centimètres cubes, dans lequel se trouvent deux électrodes en platine poli de 72 centimètres carrés de surface; l'électrolyte est formé de sulfure de sodium dissous à chaud dans son poids d'eau, et son volume est de 125 centimètres cubes. L'intensité du courant est maintenue à 5 ampères pendant toute la durée de l'opération, ce qui correspond à 7 ampères environ par décimètre carré. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

DURÉE en minutes	TEMPÉRATURE	TENSION aux bornes	RÉDUCTION p. 100
0	68°5	2,00	19,7
15	71°	1,90	62,7
40	72°	1,85	80,6
70	72°	1,94	86,5
115	72°	1,90	88,5
175	74°	1,86	93,3

Après trois heures d'expérience, la quantité d'hyposulfite reste la même, sans trace de sulfate.

Si l'on étudie l'électrolyse du sulfure de sodium avec diaphragme en se servant de solutions étendues, on constate un dépôt de soufre accompagné d'oxydation avec formation d'acide sulfurique et dégagement d'acide sulfhydrique. Avec des solutions concentrées, l'électrolyse se passe à l'anode comme sans diaphragme, et la tension aux bornes reste relativement basse tant que le soufre se dissout; si la concentration en polysulfures est poussée trop loin, ceux-ci se décomposent à leur tour, avec dépôt de soufre et formation de composés d'oxydation; la tension aux bornes monte un peu dans ces conditions.

Il est à remarquer que si l'on opère avec une solution concentrée de sulfure de sodium, on constate, à un moment donné, que l'aiguille du voltmètre placé aux bornes de l'appareil et celle de l'ampèremètre intercalé dans le circuit se mettent à osciller d'une façon régulière et en sens inverse, l'amplitude de ces oscillations étant d'autant plus grande que la densité de courant est plus élevée. D'après MM. Brochet et Kœlichen, ce phénomène serait dû au dépôt suivi de la dissolution d'une mince couche de soufre sur l'électrode positive. On peut y remédier, soit en faisant circuler le liquide électrolytique, soit en l'agitant à l'aide de tubes de terre, soit enfin en combinant ces deux systèmes.

Concentration de l'acide sulfurique par l'électricité. — La concentration industrielle de l'acide sulfurique dans des appareils de platine étant une opération coûteuse à cause de l'amortissement de la première dépense d'installation de ces appareils, Blount a proposé, pour obvier à cet inconvénient, de chauffer l'acide à concentrer à l'aide d'un simple conducteur en platine plongeant dans le liquide et traversé par un courant électrique suffisant pour porter sa température à 150 degrés environ au-dessus de celle de l'acide. Celui-ci peut très bien être contenu dès lors dans des vases non métalliques qui ne sont plus sujets à rupture, puisqu'ils ne transmettent plus pour ainsi dire la chaleur.

D'après le procédé indiqué par Blount, on constate que 117 kilogrammes d'acide sulfurique demandent, pour être concentrés de 60°B à 66°B, 32679 calories, soit environ 44,2 chevaux-heures. Ainsi donc, la concentration électrique exigerait une dépense de

combustible cinq fois plus grande qu'avec la concentration obtenue par les procédés habituels. Mais il se pourrait cependant que le coût final de l'opération fût néanmoins plus faible que par le chauffage direct, en raison des avantages mentionnés ci-dessus.

Blount conseille d'employer, pour cela, un fil de platine ayant 5 millimètres de diamètre et 77 centimètres de longueur, chauffé à 480 degrés par un courant de 364 ampères. Ce fil serait capable, d'après ses calculs, de concentrer 24 kilogrammes d'acide en cinq heures, la différence de potentiel employée étant de 5 volts.

Préparation électrochimique de l'anhydride persulfurique. — L'anhydride persulfurique S^2O^7, découvert en 1878 par Berthelot, peut être obtenu avec facilité, d'après la méthode indiquée par ce savant, en faisant agir l'effluve électrique, à forte tension, sur un mélange de 4 volumes de gaz sulfureux et de 4 volumes d'oxygène sec (fig. 59). On obtient la réaction suivante :

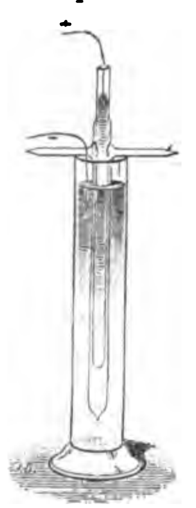


Fig. 59. — Appareil à effluves de Berthelot pour la préparation de l'anhydride persulfurique.

$$2SO^2 + 4O = S^2O^7 + O.$$

Après huit ou dix heures d'expériences, des gouttelettes d'un liquide épais se forment sur la surface de l'espace annulaire de l'appareil à effluve et le tout, exposé à une température voisine de 0°, ne tarde pas à cristalliser, tantôt en cristaux grenus, tantôt en aiguilles transparentes minces et flexibles.

Dans les mêmes conditions, l'anhydride sulfurique et l'oxygène peuvent agir l'un sur l'autre pour former également de l'anhydride persulfurique.

Acide persulfurique et persulfates électrolytiques. — L'acide persulfurique SO^4H se forme à l'état dissous dans l'électrolyse des solutions froides et moyennement étendues d'acide sulfurique, d'après l'équation chimique suivante :

$$2SO^4H^2 + O = 2SO^4H + H^2O.$$

Il se produit en même temps un peu d'eau oxygénée lorsque l'acide sulfurique est plus concentré.

L'acide persulfurique étendu oxyde à froid l'acide sulfureux, l'iodure de potassium, le sulfate ferreux, le chlorure stanneux ; il n'oxyde à froid ni l'acide arsénieux, ni l'acide oxalique et se distingue de l'eau oxygénée en ce qu'il est sans action sur le permanganate de potassium et sur l'acide chromique.

Lorsqu'on décompose une solution étendue d'acide sulfurique, il se produit une dissociation de cet acide en ions SO^4 et en ions H, d'après la réaction :

$$SO^4H^2 = \underset{+}{SO^4} + \underset{-}{2H}.$$

Si, au contraire, on opère en solution concentrée, la dissociation se produit d'après la réaction suivante :

$$SO^4H^2 = \underset{+}{SO^4H} + \underset{-}{H},$$

et ce sont les ions positifs qui se combinent deux à deux pour former l'acide persulfurique $S^2O^8H^2$ au SO^4H.

Pour obtenir électrolytiquement cet acide, il faut donc se placer dans des conditions telles que ces ions puissent facilement se former et réagir les uns sur les autres. On arrive à ce résultat en employant des solutions acides concentrées et en augmentant la densité du courant, les ions SO^4H ayant d'autant plus de chance de se combiner deux à deux qu'ils seront plus rapprochés au moment de leur mise en liberté.

La méthode pratique pour obtenir l'acide persulfurique consiste à électrolyser une solution d'acide sulfurique, avec ou sans diaphragme, en employant comme anode des tubes ou fils de platine permettant d'opérer avec une densité de courant, à l'anode, de 50 à 300 ampères par décimètre carré. Lorsqu'on opère avec diaphragme, l'acide est placé dans un vase poreux et la cathode est constituée par un serpentin en plomb, dans lequel circule un mélange réfrigérant.

L'acide ainsi préparé n'a pas grand intérêt par lui-même, car il est d'une conservation difficile et il se décompose rapidement ; on l'a cependant proposé comme oxydant ; il a malheureusement

l'inconvénient de donner en se dédoublant, pour une molécule de sulfate de potassium, une molécule d'acide sulfurique, ce qui limite beaucoup son emploi.

Les persulfates que l'on utilise aujourd'hui dans l'industrie du blanchiment, sont, au contraire, d'une conservation facile, lorsqu'ils sont parfaitement desséchés et leur préparation est, de plus, beaucoup moins compliquée que celle de l'acide persulfurique. Dans la préparation de cet acide, le rendement diminue au fur et à mesure de la concentration du produit en acide persulfurique.

Si, au lieu d'acide sulfurique, on électrolyse une solution de bisulfate de potassium ou d'ammonium dans l'acide sulfurique, il se produit de l'acide persulfurique, mais celui-ci ne tarde pas à se précipiter à l'état de sel de potassium ou d'ammonium insoluble dans le liquide, de sorte que, dans ces conditions, la teneur de l'électrolyte en acide persulfurique reste constante. Il en est de même du rendement qui est toujours, de ce fait, assez élevé : il atteint 80 p. 100.

D'après Müller et Friedberger, il est nécessaire d'opérer à basse température pour avoir un rendement maximum. Le tableau suivant permet du reste de se rendre compte de ce fait :

TEMPÉRATURE	AMPÈRES par cm²	TENSION en volts	RENDEMENT p. 100
10°	0,25	5,3	63,0
20°	0,24	5,0	65,1
30°	0,25	4,95	60,8
40°	0,25	4,7	53,7
50°	0,24	4,5	40.0

Il en résulte que le rendement commence à diminuer à partir de 40°. Quant à la nature des électrodes, on obtient des rendements différents suivant que l'on emploie comme cathode, du plomb, du nickel, du platine ou du charbon, l'anode étant constituée par du platine. Ainsi, la température s'élevant lentement de 18° à 39°, on constate que le platine donne un rendement de 64 p. 100, le nickel, un rendement de 63 p. 100, le plomb, de 54,4 p. 100, et le charbon de 65,9 p. 100. On peut donc conclure

de ces mesures, qu'eu égard à la température, c'est le plomb qui donne le plus mauvais rendement et le charbon le meilleur.

Recherches de Müller sur l'influence du fluor dans la préparation des persulfates par électrolyse. — Au cours de ses travaux sur la préparation des periodates, Müller avait déjà démontré que de petites quantités d'ions-fluor ajoutées, pendant l'électrolyse, à des solutions neutres d'iodates, favorisaient la transformation de ces derniers en periodates. D'autres éléments, le chlore en particulier, jouent le même rôle et Elbs a montré, il y a déjà longtemps, que le chlore favorise la formation électrolytique de l'acide persulfurique.

Les travaux de Müller sur l'influence des ions-fluor ont démontré plus récemment que ce corps favorisait la formation des persulfates et que l'addition d'acide fluorhydrique constituait un très bon procédé pour la préparation de ces composés. Ainsi, si l'on prend le cas particulier de l'électrolyse du sulfate de sodium, on cónstate que, dans les conditions ordinaires, le rendement n'est que de 0,8 à 1 p. 100 ; mais en ajoutant 20 centimètres cubes d'acide fluorhydrique, ce rendement peut atteindre 40 p. 100. Le rôle du fluor est ici, comme dans la formation des persulfates, d'élever la surtension anodique du platine et par conséquent de rendre celui-ci capable d'actions oxydantes plus énergiques.

Persulfate d'ammonium. — On prépare industriellement le persulfate d'ammonium en soumettant à l'électrolyse une solution de sulfate d'ammonium. Pendant le passage du courant, il y a dissociation du radical ammonium AzH^4, et un atome d'hydrogène de l'acide sulfurique est remplacé par un atome AzH^4, d'après la formule :

$$SO^4(AzH^4)^2 = AzH^4 + SO^4AzH^4.$$

Le dispositif qui sert à réaliser cette préparation comprend, comme pour celle de l'acide persulfurique, un vase extérieur en terre vernissée ou en verre, dans lequel est placé un diaphragme en terre poreuse. Dans ce dernier, se trouve l'anode en platine, tandis que la cathode qui se trouve dans le vase extérieur, est

formée d'un cylindre en plomb traversé par un courant d'eau froide. Le liquide anodique est constitué par une solution saturée de sulfate d'ammonium légèrement acidifiée et le liquide cathodique, par de l'acide sulfurique étendu.

Le persulfate d'ammonium formé par électrolyse se sépare sous forme solide du liquide anodique d'où on le retire de temps en temps ; la solution est ensuite saturée à nouveau de sulfate d'ammonium et ainsi de suite. Comme la solution d'acide sulfurique tend à enrichir de plus en plus la solution anodique en acide, il faut avoir soin de neutraliser de temps en temps l'acide en excès par du carbonate d'ammonium.

Le procédé de Deissler, qui permet de préparer le persulfate d'ammonium sans diaphragme, consiste à empêcher l'action réductrice de l'hydrogène naissant en maintenant le liquide cathodique exempt de produits d'oxydation. On se sert pour cela d'une différence de densité entre les deux liquides anodique et cathodique, l'appareil employé pour arriver à ce résultat étant très simple ; il se compose d'un vase, à la partie inférieure duquel se trouve l'anode et à la partie supérieure, la cathode ; le poids spécifique du liquide anodique est de 1,24 et celui du liquide cathodique de 1,12.

Le persulfate d'ammonium se présente sous forme de cristaux blancs, demeurant fixes à l'état sec, même à la température de 100° ; mais à l'état humide, ils se décomposent peu à peu, même à la température ordinaire en donnant de l'oxygène :

$$2SO^4.\ AzH^4 + H^2O = 2SO^4.\ AzH^4H + O.$$

Une partie de persulfate d'ammonium se dissout dans deux parties d'eau froide ; on peut donc le faire cristalliser en le dissolvant dans l'eau à la température de 60°.

Persulfates de potassium et de sodium. — On peut préparer les persulfates de potassium et de sodium à l'aide d'un appareil semblable à celui qui sert à la préparation du persulfate d'ammonium, le vase poreux étant, dans le cas d'un électrolyseur à diaphragme, rempli d'une solution saturée de bisulfate de soude, s'il s'agit de persulfate de sodium. La densité à l'anode est de 30 ampères

environ par décimètre carré, la différence de potentiel aux bornes de l'appareil étant de 15 volts.

Pendant l'électrolyse, on ajoute de temps en temps du carbonate de soude dans le compartiment anodique, après l'avoir dissous dans une très faible quantité d'eau chaude. Le persulfate produit se dépose au fond du vase poreux au fur et à mesure qu'il apparaît dans le liquide. On le décante soigneusement dans un autre vase, lorsque la quantité produite est assez grande.

La préparation de cette substance est d'un prix de revient plus faible que celle des persulfates de potassium et d'ammonium; sa solubilité dans l'eau facilite en outre son emploi comme matière de blanchiment.

Hydrosulfites de soude et de calcium. — L'acide hydrosulfureux étant un des plus puissants agents décolorants connus, il était tout naturel de chercher à le rendre d'un emploi commode en l'utilisant sous forme de sels.

Villon a indiqué une méthode de préparation électrochimique de cette substance en partant du bisulfite de soude : il électrolyse celui-ci, en même temps que le composé est soumis à l'action réductrice de l'hydrogène. On a la réaction suivante :

$$(SO^2)^2.\ Na^2O,\ H^2O + 4H = S^2O^2.\ Na^2O,\ H^2O + 2H^2O.$$

L'opération électrolytique s'effectue dans un récipient divisé en deux compartiments inégaux, l'un étant le double de l'autre et la cloison séparatrice étant constituée par de la terre de pipe suffisamment poreuse. Dans chacun d'eux, on dispose verticalement des plaques de charbon, celle du grand compartiment constituant la cathode et celle du petit compartiment l'anode. Ce dernier compartiment contient une solution d'acide sulfurique au dixième et le compartiment négatif du bisulfite de soude marquant 35° B. Les liquides étant refroidis à 0°, on fait passer le courant dans l'appareil et l'on obtient, au bout d'un temps calculé d'avance, une solution saturée d'hydrosulfite de soude qui posséderait, d'après l'inventeur, un pouvoir décolorant 3,5 fois supérieur à celui de l'hydrosulfite obtenu par les procédés chimiques ordinaires.

L'hydrosulfite de calcium peut de même être obtenu par voie

électrolytique, à l'aide du procédé indiqué par Frank. Ce procédé consiste à soumettre à l'action du courant, pendant huit heures, une solution de bisulfite de calcium, renfermant 55 grammes d'anhydride sulfureux SO^2 par litre. On opère avec une intensité de deux ampères sous 2,6 volts de tension et on laisse ce dernier voltage monter jusqu'à 3,2 volts, mais très lentement et aussi régulièrement que possible.

Avec un rendement de 63,3 p. 100 en moyenne, on peut transformer 37,5 p. 100 d'acide sulfureux en hydrosulfite de calcium qu'il est ensuite facile de séparer par concentration.

Préparation électrolytique du phosphate bicalcique. — On doit à Palmaer, un procédé avec récupération de l'intermédiaire, permettant de produire par voie électrochimique du phosphate bicalcique, utilisable comme engrais, au moyen du phosphate de chaux brut autrement inutilisable. Pour cela, on électrolyse une solution de chlorate ou de perchlorate de soude, de manière à obtenir une solution acide à l'anode et une solution alcaline à la cathode. On fait alors dissoudre le phosphate brut dans la solution d'acide chlorique ou perchlorique. Dans ces conditions, on obtient un précipité de phosphate bicalcique et la plus grande partie du chlorate ou du perchlorate de soude est régénérée et peut servir à nouveau.

D'après l'inventeur, un cheval électrique donnerait 1,73 tonne de phosphate bicalcique, contenant 36 p. 100 d'acide phosphorique soluble ou 1,95 tonne de phosphate bicalcique à 32 p. 100 de soluble.

Les principaux avantages de ce procédé seraient les suivants : tout d'abord, il permettrait l'emploi de phosphates très pauvres et bon marché, jusqu'ici impropres à la fabrication des superphosphates et il économiserait la moitié des frais de transport en raison du produit obtenu ; ensuite, il donne du phosphate acide riche à 34 p. 100 de soluble et n'exige pas un broyage à l'état de fine poudre du phosphate brut employé ; enfin, il permet l'emploi du phosphate bicalcique dans les sols sablonneux ou marécageux où le superphosphate n'a que peu de chances de succès.

Anhydride perazotique. — L'anhydride perazotique gazeux a été obtenu par Hautefeuille et Chappuis, en faisant passer un mélange d'oxygène sec et de 1,7 d'azote au minimum dans l'appareil à effluves ordinaire. On peut facilement observer le spectre de ce gaz en le faisant passer, au sortir de l'appareil à effluves, dans un tube de 1 mètre de long, interposé entre une flamme et un spectroscope : on constate alors nettement des raies fines très noires dans le rouge, l'orangé et le vert.

L'anhydride perazotique, qui a pour formule AzO^3, se décompose lentement en donnant d'abord de l'oxygène et de l'anhydride azotique, puis de l'oxygène et du peroxyde d'azote ; au contact de l'eau, il se transforme en oxygène et acide nitrique. L'anhydride perazotique est formé de 1 volume d'azote et de 3 volumes d'oxygène condensés en 2 volumes.

Acide cyanhydrique et cyanures. — Berthelot a réalisé la synthèse de l'acide cyanhydrique en faisant jaillir l'arc électrique an sein d'une atmosphère d'acétylène en présence d'azote ; sous l'influence de la chaleur dégagée par le passage de la flamme électrique, il y a formation d'acide cyanhydrique. Mais on conçoit, qu'au point de vue pratique, ce procédé ne saurait être utilisé industriellement, à cause du rendement dérisoire de la réaction et du dépôt de carbone qui s'opère dès que l'on ne maintient plus une quantité d'hydrogène égale à 90 p. 100 en présence de l'acétylène et de l'azote nécessaires.

Gruszkiewicz a repris ces intéressantes expériences, en les modifiant de façon à les rendre applicables à l'industrie, et il a constaté que l'acétylène, beaucoup trop riche en carbone, pouvait être avantageusement remplacé dans cette préparation par l'oxyde de carbone. En mélangeant 20 parties d'hydrogène, 55 d'oxyde de carbone et 25 d'azote et en soumettant le tout à l'action de l'étincelle électrique, il a obtenu, par heure, une transformation en acide cyanhydrique de 0,5 p. 100. Or, ainsi que l'a fait très justement remarquer M. Izart, c'est ici tout l'intérêt du procédé, les gaz des gazogènes industriels et en particulier le gaz à l'eau présentent à peu près la même composition que le mélange ci-dessus. On entrevoit donc la possibilité de préparer des cyanures alcalins à l'aide

de l'étincelle électrique tout comme celle-ci est déjà employée avec succès, combinée avec l'arc, dans la production industrielle de l'acide nitrique.

On doit du reste remarquer que la production française actuelle de cyanure de potassium est de 300 tonnes par an environ, fabriquées uniquement par le procédé du sodium métallique, lequel a été adopté dans les trois usines fabriquant ce produit. La consommation de cette substance en France se limite à 1/20 environ de la production, c'est dire qu'elle est presque nulle; cela se comprend, le cyanure de potassium étant pratiquement limité, comme emploi, à la préparation des bains de dorure et d'argenture galvaniques. Mais il est certain que si le cyanure pouvait être fabriqué à bon compte, par un procédé électrolytique par exemple, son exportation vers le Transvaal et l'Australie, qui en consomment chaque jour davantage pour le traitement de l'or, serait des plus rémunératrices.

Ajoutons à cela que le ferricyanure de potassium est obtenu aujourd'hui par l'électrolyse du ferrocyanure, dans un appareil à diaphragme. La fabrication de ce produit a été entreprise, depuis 1886, par l'Administration des mines de Bauxviller, en Alsace.

Platino-cyanure de baryum. Procédé Brochet et Petit. — On sait que les acides sont sans action sur le platine et que seule, l'eau régale est capable de le dissoudre ; et encore, cette attaque, due à la formation du chlore, est-elle relativement lente si le platine a été fondu ou laminé. L'électrolyse de certains composés produit cependant l'altération, voire même la dissolution partielle de ce métal, lorsqu'il est utilisé comme anode, et récemment, MM. Brochet et Petit ont démontré que la dissolution du platine dans les cyanures est de beaucoup plus importante qu'avec n'importe quels autres composés.

Lorsqu'on opère la dissolution du platine dans le cyanure de potassium au moyen du courant alternatif (fréquence 42), la densité du courant variant de 20 à 80 ampères par décimètre carré, cette dissolution s'élève de 0,4 gramme à 0,6 gramme par ampère-heure, c'est-à-dire qu'elle correspond à un rendement de 10 à 15 p. 100. Cette attaque du platine est donc très importante,

puisque l'on peut dissoudre une lame de 0,05 millimètre d'épaisseur en 25 minutes avec une densité de 80 ampères par décimètre carré.

Avec le cyanure de baryum, le phénomène est le même, mais le rendement est moindre : il est seulement de 7,5 à 11 p. 100 avec une densité de courant de 15 à 60 ampères par décimètre carré, soit 0,25 gramme à 0,40 gramme par ampère-heure, la solution étant à 2 molécules-grammes environ par litre.

La réaction qui se passe dans ce cas est la suivante :

$$Pt + 2Ba(CN)^2 + 2H^2O = Pt(CN)^4Ba + BaO^2H^2 + 2H.$$

Ces recherches ont amené MM. Brochet et Petit à l'étude d'un nouveau procédé de fabrication des platino-cyanures et notamment de celui de baryum.

Il convient de faire remarquer qu'il faut obtenir successivement, dans cette préparation, les chlorures platiniques et platineux, les platino-cyanures de potassium et de cuivre. On traite finalement ce dernier sel par l'eau de baryte. Les opérations sont longues et pénibles en raison des impuretés à éliminer.

Par le procédé Brochet et Petit, le platine est dissous directement dans le cyanure de baryum, s'il s'agit de préparer le platino-cyanure de baryum ; il suffit de filtrer et de faire cristalliser ensuite. Quant à la dépense d'énergie électrique, elle est très faible : elle correspond à 8 kilowatts-heures par kilogramme de platino-cyanure de baryum obtenu.

Le platine se comporte ainsi comme le fer et le cobalt vis-à-vis du courant alternatif et se dissout avec la plus grande facilité dans les cyanures ; le rendement, pour le fer, varie très peu avec la densité du courant ; le cobalt, au contraire, se dissout d'autant mieux que la densité du courant est plus élevée.

Silicium. — Le silicium s'obtient généralement en décomposant le fluosilicate de potassium par un métal qui s'empare du fluor combiné au silicium. Il est amorphe lorsque le métal employé ne peut le dissoudre, et cristallisé quand il se dissout à une haute température dans ce métal et que la dissolution ne s'effectue que très lentement.

On peut également obtenir le silicium cristallisé en fondant dans un creuset, à la température de 955° environ, de l'aluminium avec quatre fois son poids d'un mélange équimoléculaire de fluosilicate de potassium et de fluosilicate de sodium. Après refroidissement, la masse métallique est traitée par l'acide chlorhydrique concentré qui dissout l'aluminium, et par l'acide fluorhydrique qui enlève les traces de silice.

Les cristaux que l'on obtient dans ces conditions ont l'aspect de lamelles hexagonales gris de plomb, rappelant le graphite, transparentes sous le microscope et paraissant être des octaèdres réguliers très aplatis. Très souvent, ces octaèdres sont réunis en chapelets et affectent la disposition représentée par la figure 60. Leur densité est de 2,49 et leur point de fusion voisin de 1200°. Quant à leur dureté, elle est de beaucoup inférieure à celle du diamant.


Fig. 60. — Cristaux octaédriques de silicium.

Au four électrique, ainsi que nous l'avons longuement expliqué dans notre précédent ouvrage, on peut facilement préparer ce métalloïde par la méthode électro-thermique, voire même en se servant comme matière première des silicates d'aluminium.

La méthode électrolytique est beaucoup plus délicate et jusqu'ici il n'a été proposé qu'un petit nombre de procédés permettant d'arriver à des résultats satisfaisants. Rappelons tout d'abord que Gore, en 1854, crut avoir obtenu du silicium en se servant d'une solution préparée par la fusion de 1 partie de silice avec 2,5 parties de carbonate de potasse et la dissolution de 40 grammes du produit obtenu dans 1 once d'eau. Lorsqu'on intercalait dans le circuit un couple d'une petite batterie de Smee, une électrode de cuivre et une électrode de zinc plongeant dans le liquide à l'aide d'un dispositif spécial, on obtenait un dépôt de silicium sur la lame de cuivre. Mais, ainsi que M. Nicklès l'a fait remarquer, la couche métallique qui se dépose ainsi sur la lame de cuivre n'est très probablement rien autre que du zinc, qui a été séparé par réduction du sulfate de zinc formé aux dépens de l'acide

sulfurique dilué et de l'anode de zinc contenue dans le vase poreux.

En décomposant par la pile un chlorure double d'aluminium et de sodium renfermant un peu de silice, H. Sainte-Claire Deville était arrivé à produire une espèce de fonte grise, fusible et cristallisée, formée d'une combinaison d'aluminium et de silicium. La proportion de silicium dans cet alliage peut s'élever à 70 p. 100 de la masse totale. En attaquant cette masse métallique par l'acide chlorhydrique, on obtient du silicium graphitoïde. Lorsqu'on opère sur des alliages pauvres en silicium, le métalloïde se présente sous forme d'une poudre fine, dont chaque grain conserve une structure cristalline. Avec les alliages riches, le silicium est mis en liberté sous forme de lames métalliques brillantes.

M. Minet a indiqué un procédé qui permet d'obtenir des alliages d'aluminium et de silicium et dans lesquels le sel d'aluminium employé par Deville est remplacé par un mélange de 60 parties de chlorure de sodium et 30 parties de fluorure double d'aluminium et de sodium ; au moment de leur fusion, on ajoute à ces sels cinq parties de silice et cinq parties d'alumine. La silice peut du reste être à l'état libre ou alliée avec l'alumine.

Le bain fondu ne dissout que de faibles quantités d'alumine et de silice ; la majeure partie de ces oxydes y restent purement et simplement en suspension ou à l'état pâteux, lorsque leurs proportions correspondent à celles du silicate d'alumine. Le fluorure double d'aluminium et de sodium présente, depuis sa température de fusion (700°) jusqu'à une température voisine de 1000°, des conditions de fluidité et de fixité qui assurent à l'électrolyse une marche régulière et de longue durée sans perte importante par volatilisation, ce qui ne peut être obtenu avec les chlorures.

Lorsqu'on fait passer le courant à travers l'électrolyte, le fluorure d'aluminium est d'abord décomposé. Le fluor qui se porte à l'anode y rencontre l'alumine et la silice qu'il transforme en fluorure d'aluminium et en fluorure de silicium. Ces deux sels se combinent alors avec le fluorure de sodium devenu libre pour former des fluorures doubles et ils sont décomposés à leur tour.

L'alimentation du bain s'opère avec un mélange d'oxyfluorure

d'aluminium Al^2Fl^3, $3Al^2O^3$, d'alumine et de silice ; la proportion de ces divers sels varie naturellement avec la quantité de silicium que doit renfermer l'alliage. Le bain est contenu dans un creuset en fonte, garni intérieurement de charbon et qui sert de cathode. Les anodes sont constituées par des plaques de charbon aggloméré.

La fabrication industrielle des alliages de silicium présente un grand intérêt, certains alliages déjà riches en silicium, comme celui renfermant 8,9 p. 100 de ce métalloïde, présentant à la traction des qualités bien supérieures à celles de l'aluminium pur.

Oxydes de plomb électrolytiques. — Jusqu'à ces dernières années, on avait admis généralement que le peroxyde de plomb qui se dépose à l'anode d'une solution saline de plomb traversée par un courant électrique était uniquement composé de bioxyde et de plomb PbO^2. D'après M. Hollard, on doit admettre, comme conséquence de ses recherches sur cette question, qu'il se dépose à l'anode, outre le bioxyde PbO^2, des oxydes plus oxygénés que ce dernier et que la proportion de ces oxydes supérieurs est d'autant plus grande que la concentration du plomb dans le bain est plus faible.

En opérant sur une série de solutions de nitrate de plomb occupant toutes le même volume et tenant en dissolution le même excès d'acide nitrique, les électrodes étant toutes deux en platine, on constate que la quantité d'oxygène qui se porte à l'anode est toujours supérieure à celle que nécessite la formation du bioxyde de plomb PbO^2 ; cet excès d'oxygène, très faible pour les fortes concentrations en plomb, devient considérable pour les faibles concentrations. On conçoit donc qu'il puisse se former des peroxydes plus oxydés que PbO^2 et que la proportion de ces peroxydes croisse aussi avec la dilution, la concentration de l'oxygène restant la même, quelle que soit la richesse du bain en plomb, et ne diminuant pas par conséquent pendant l'électrolyse.

Lorsqu'on se sert de solutions suffisamment concentrées en plomb, il n'y a pas d'excès d'oxygène par rapport au plomb, au début de l'électrolyse, et il se forme une première couche de bioxyde de plomb ; puis, lorsque la concentration a diminué

suffisamment par suite du dépôt de peroxyde de plomb à l'anode, il y a excès d'oxygène et, par suite, formation de peroxydes supérieurs en quantités qui croissent au fur et à mesure que la concentration diminue.

Dans les expériences précédentes, on s'est servi d'une anode en platine *platiné*. Lorsqu'on emploie une anode en platine *dépoli*, les phénomènes de suroxydation ne sont pas variables avec la concentration du liquide, mais ils restent au contraire constants quelle que soit cette concentration. Les dépôts se comportent aussi différemment dans les deux cas : avec le platine platiné, les dépôts restent très compacts, quelle que soit la quantité de plomb; avec le platine dépoli, on ne peut guère déposer plus de 1 gramme de plomb à l'état de peroxyde.

Oxyde de chrome. — Lorsqu'on électrolyse une solution de chromate de soude, en substituant à la cathode en platine que l'on a coutume d'employer, une cathode en mercure, la température du bain électrolytique étant maintenue entre 70° et 80°, on constate immédiatement la formation d'oxyde de chrome, qui reste en suspension dans le liquide. La réaction s'opère dans de très bonnes conditions et très rapidement, car elle est favorisée par la nature de la cathode, par la circulation du liquide provenant de sa température et de la formation des bulles gazeuses qui se dégagent pendant l'opération, et par la surface du mercure servant de cathode.

En partant d'une solution de chromate de soude, on peut ainsi précipiter tout le chrome à l'état d'oxyde; l'épuisement est absolument complet. La couleur de l'électrolyte qui, au début, était jaune, se modifie peu à peu pour donner finalement une liqueur incolore qui est une solution alcaline plus ou moins riche, suivant le degré de concentration en chromate au départ.

Dans cette préparation, on peut remplacer le chromate par le bichromate ; le résultat final reste le même. Ainsi tout en partant d'une solution de chromate, on peut, au fur et à mesure de la production de l'oxyde de chrome, alimenter le bain avec du bichromate, qui forme du chromate avec la soude libérée, cette alimentation n'ayant pour limite que le degré de concentration de la les-

sive ou solution de soude que l'on désire obtenir. On peut également faire circuler successivement dans une série d'électrolyseurs la solution de bichromate, cette solution entrant à une extrémité de la série et ressortant par l'autre.

Quant à la séparation de l'oxyde de chrome d'avec la solution de soude, elle s'effectue par décantation après repos ou par tout autre moyen convenablement choisi; l'oxyde obtenu est ensuite lavé pour ne laisser que le minimum d'alcalinité.

Baryte. — Lorsque, dans l'électrolyse d'une solution concentrée de sulfure de baryum, on fait usage d'une cloison poreuse, on obtient du soufre et par conséquent des polysulfures à l'anode, de même qu'à la cathode, et il se forme de la baryte avec dégagement d'hydrogène. Mais, en raison de ce diaphragme, il n'y a pas réduction des polysulfures; d'autre part, la baryte qui diffuse dans le compartiment anodique étant, dans les conditions de l'opération, sans action sur les polysulfures très solubles, elle pourra s'en séparer par refroidissement et être en conséquence récupérée : son rendement sera de ce fait conforme à ce que prévoit la théorie.

MM. Brochet et Ranson, qui ont effectué cette préparation, se sont servis, dans plusieurs essais, d'un appareil en fer servant de cathode et présentant une surface utile de 20 décimètres carrés; à l'intérieur, il contenait un vase poreux renfermant une anode en fer de 9 décimètres carrés. Le compartiment anodique est rempli d'une solution renfermant 1 660 grammes de sulfure de baryum hydraté $BaS + 5H^2O$, et, dans le compartiment cathodique, on dispose 295 grammes de baryte hydratée pour 3 litres de solution. L'intensité du courant est maintenue pendant tout le temps de l'opération au voisinage de 30 ampères, ce qui donne une densité de courant de 3 ampères par décimètre carré à l'anode et de 1,5 ampère à la cathode. La tension aux bornes est de $2^v,3$ environ une fois l'appareil en marche normale et la température est maintenue constante aux environs de 65°.

Dans ces conditions, on recueille, dans le compartiment cathodique, 378 grammes de baryte, soit une augmentation de 83 grammes; la quantité qui aurait dû être obtenue théoriquement étant de 1 080 grammes, le rendement n'est donc dans ce cas que

de 8,15 p. 100, c'est-à-dire très faible. Le liquide anodique pris en masse donne, au contraire, 810 grammes de baryte, soit 75 p. 100 de la théorie. La production totale de 893 grammes de baryte correspond donc à un rendement définitif de 83,15 p. 100. Si l'on tient compte enfin de la baryte contenue dans les interstices du vase poreux et de celle restant en solution dans les 3 800 centimètres cubes d'eau-mère du liquide anodique, on voit que le rendement atteint sensiblement celui prévu par la théorie.

Ainsi, en ramenant le poids de baryte obtenu à la quantité d'énergie fournie à l'appareil, on trouve plus de 2 kilogrammes de baryte par kilowatt-heure. L'électrolyse du sulfure de baryum offre donc un procédé simple de fabrication de la baryte hydratée présentant à côté de l'avantage de n'exiger qu'une très faible dépense d'énergie électrique, celui de partir d'un produit dérivant directement du sulfate de baryum et constituant la matière première par laquelle on passe généralement pour la fabrication des sels de baryum.

Carbonates alcalins. — La plupart des procédés concernant la fabrication électrolytique de la soude ou de la potasse caustique sont susceptibles de fournir, dans de bonnes conditions de rendement, des carbonates alcalins si pendant l'électrolyse on fait en même temps passer dans le voisinage de la cathode un courant d'acide carbonique CO^2 et si l'on opère avec une solution saturée de chlorure alcalin dans laquelle les carbonates de potasse et de soude sont peu solubles.

C'est ainsi que Kellner a pu obtenir, en 1890, du carbonate de soude suffisamment pur, pouvant soutenir la concurrence avec les cristaux de soude du procédé Leblanc. Pour cela, il introduisait entre les cathodes, pendant le cours de l'opération, un courant d'acide carbonique qui formait avec la soude un précipité de carbonate de soude insoluble dans le chlorure concentré, en même temps que le chlore s'échappait du compartiment des anodes. L'électrolyte était maintenu à saturation par l'addition constante de chlorure de sodium.

Cependant, comme la carbonation à l'intérieur même de l'électrolyseur entrave la marche de la décomposition, Kellner a cherché

à remédier à cet inconvénient en proposant un système d'installation semblable à celui représenté par la figure 61. L'électrolyseur E, dont les électrodes sont constituées par des plaques de charbon recouvertes de peroxyde de plomb, est alimenté par des solutions saturées de chlorure de sodium ClNa, provenant de deux réservoirs R et R′ dont les liquides circulent respectivement autour des anodes et des cathodes. Les diaphragmes employés sont formés d'une pâte de cellulose de bois imprégnée de silice gélatineuse. Les gaz qui se dégagent au cours de l'opération électrolytique s'échappent par les tuyaux *d* et *h*, et la solution de chlorure de sodium saturée de chlore provenant des anodes se rend par *k* dans un bac B chauffé à la vapeur, où elle abandonne son chlore pour être pompée ensuite dans le réservoir R′ où elle s'enrichit en chlorure de sodium par contact avec une poche *p*′, remplie de sel.

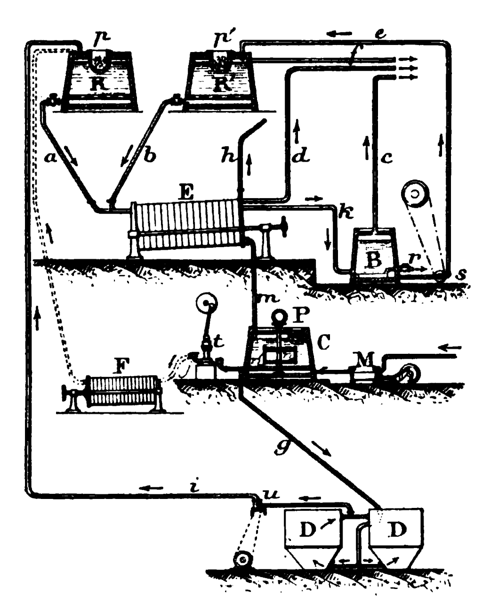


Fig. 61. — Installation pour la préparation industrielle des carbonates alcalins (procédé Kellner).

Le mélange de chlorure de sodium et de soude caustique qui vient du compartiment des cathodes est reçu dans un appareil C muni d'un agitateur, d'une poche de saturation P et d'un injecteur d'acide carbonique *nn*. Les cristaux de carbonate de soude qui se forment au cours de l'opération peuvent être recueillis, soit dans les bacs décanteurs DD, soit dans le filtre-presse F; dans les deux cas, la liqueur claire est ramenée au réservoir R pour dissoudre une nouvelle quantité de chlorure de sodium capable d'être ensuite utilisée dans une opération ultérieure.

Céruse ou hydrocarbonate de plomb. — La céruse, qui est un produit de première importance dans la préparation d'un grand

nombre de couleurs, est un hydrocarbonate de plomb. Sa composition chimique n'est pas toujours la même, mais elle s'éloigne généralement peu de celle indiquée par la formule :

$$2CO^3Pb + PbO^2H^2.$$

La préparation industrielle de la céruse s'effectue par des procédés qui diffèrent en pratique, mais qui se ressemblent par les réactions qui servent à la produire.

Le procédé de Thénard (1801), employé aujourd'hui industriellement sous le nom de procédé de Clichy, consiste à faire passer un courant de gaz carbonique dans une dissolution d'acétate triplombique, obtenue en faisant réagir à une douce température l'acide acétique $C^2H^4O^2$, additionné d'environ 7 p.100 de glycérine, sur un excès de litharge PbO. L'anhydride carbonique enlève à l'acétate triplombique deux molécules d'oxyde de plomb pour former de l'hydrocarbonate de plomb qui se précipite. La liqueur ne contient plus alors que de l'acétate neutre de plomb mélangé à un peu de glycérine dont l'addition a pour résultat de retarder la précipitation de la céruse en lui donnant en même temps plus de capacité.

La céruse, une fois séparée par simple décantation, n'a besoin que d'être lavée et séchée. Quant à la dissolution, il suffit de la mettre en réaction avec une nouvelle quantité de litharge pour reproduire l'acétate triplombique qui peut dès lors être utilisé pour une nouvelle opération.

Les méthodes chimiques ont cependant de graves inconvénients pour la préparation industrielle de la céruse, car, en outre qu'elles présentent de grands dangers pour la santé des ouvriers, elle ne donnent pas un produit bien pur et elles sont assez coûteuses. Aussi a-t-on depuis longtemps cherché à les perfectionner, mais on n'est pas encore parvenu à supprimer leurs défauts par les procédés ordinaires. Au contraire, l'électrolyse permet d'obtenir une céruse très pure et de qualité supérieure. Nous allons décrire dans les lignes qui suivent les différents procédés indiqués pour arriver à ce résultat.

Procédés pour la fabrication électrochimique de la céruse. — A la suite de nombreux essais effectués dans le but de comparer

les propriétés de la céruse chimique ordinaire et de la céruse électrolytique, on a remarqué que cette dernière présentait des qualités permettant de l'employer avantageusement dans l'industrie de la peinture. On a ainsi trouvé que le pouvoir couvrant de la céruse électrolytique était plus considérable que celui de l'ancien produit. On en trouverait la raison dans ce fait que la céruse électrolytique est presque exclusivement formée de carbonate de plomb, alors que la céruse hollandaise renferme en même temps que ce carbonate une assez forte proportion d'hydrate plombique. Comme la céruse doit surtout sa qualité couvrante à la présence du carbonate de plomb, de structure particulière, c'est-à-dire globulaire, il en résulte que la céruse électrolytique doit posséder cette qualité à un très haut degré.

Les principaux procédés électrolytiques de fabrication de la céruse sont celui de Luckow, celui de Tupner Battome et celui de Brown. Ils ont été tous trois appliqués industriellement et ont donné de très bons résultats.

1° *Procédé de Luckow.* — En 1898, M. Riban a présenté au Conseil d'hygiène publique et de salubrité du département de la Seine un rapport sur un nouveau procédé électrolytique de fabrication de la céruse, imaginé par Luckow et consistant à faire passer un courant électrique à travers un mélange de carbonate de soude et de chlorate de soude en solution. Ce mélange est placé dans des cuves en grès, à l'intérieur desquelles sont disposées verticalement des lames de plomb séparées les unes des autres. Toutes les lames paires sont réunies ensemble au même pôle d'une source d'énergie électrique, et les lames impaires à l'autre pôle.

Lorsque le courant a passé pendant un temps suffisant dans l'appareil, il se produit du chlorate de plomb à l'anode et de la soude à la cathode. Le chlorate de plomb, au contact du carbonate de soude, donne de l'hydrocarbonate de plomb.

On a soin de disposer des baguettes entre les lames de plomb, afin de maintenir par agitation l'homogénéité du bain pendant l'électrolyse et de faire tomber la céruse au fur et à mesure qu'elle se produit; puis celle-ci est recueillie au fond de la cuve.

La soude est ensuite traitée par un courant d'acide carbonique qui régénère le carbonate de soude.

On a installé, il y a quelques années, une usine de fabrication de céruse électrolytique à Wengerohr, en Allemagne, dans laquelle on se sert précisément du procédé Luckow. Cette installation comprend 10 bacs à électrolyse contenant chacun 12 anodes et 13 cathodes ayant environ 80 centimètres de largeur sur 30 centimètres de hauteur, c'est-à-dire possédant une surface de 6 mètres carrés d'anode par bac ; on emploie en totalité un courant de 140 ampères sous 14 volts, soit 14 ampères par bac, y compris les pertes.

Comme électrolyte, on se sert de solutions ayant une teneur maximum de 3 p. 100; mais les meilleurs résultats sont obtenus avec des solutions à 1,5 p. 100; ces solutions contiennent 90 p. 100 de chlorate de soude et 10 p. 100 de carbonate. L'électrolyte, maintenu en circulation constante, coule à la partie supérieure des bacs entre les électrodes et sort par le fond avec la céruse. On filtre alors, et l'électrolyte, après saturation par l'acide carbonique, est renvoyé dans les bacs. On peut ainsi obtenir de 3,5 à 4 kilogrammes de céruse par kilowatt-heure. On prétend que, dans cette disposition des appareils, toutes les réactions secondaires sont évitées et que les deux électrodes restent complètement brillantes, sans que l'on ait à craindre une séparation électrolytique du plomb à l'état spongieux.

2° *Procédé Tupner Battome.* — Dans ce procédé, l'électrolyte est constitué par une solution contenant 1 kilogramme de nitrate de soude et 1 kilogramme de nitrate d'ammoniaque dissous dans 10 litres d'eau. Cette solution est saturée d'acide carbonique. On peut remplacer ces nitrates par des carbonates alcalins, mais dans ce cas, il faut ajouter de l'acide nitrique au mélange liquide jusqu'à formation de nitrate neutre, ce qui donne lieu à un fort dégagement d'acide carbonique.

Les électrodes étant constituées par des lames de plomb, il y a décomposition des nitrates par le passage du courant ; les ions d'oxygène et d'anhydride azotique se portent sur l'anode. L'anhydride azotique est décomposé en présence de l'eau et forme de

l'acide nitrique qui attaque le plomb et le dissout. Mais, en raison du grand excès d'eau et de la présence de l'acide carbonique, le nitrate de plomb est décomposé et l'acide nitrique se combine à la soude et à l'ammoniaque pour reconstituer le bain, tandis que l'acide carbonique donne avec l'hydrate de plomb du carbonate de plomb. Il suffit donc d'une certaine quantité primitive de nitrate de soude et d'ammoniaque pour que l'opération, une fois commencée, se poursuive d'elle-même : elle dure tant que le courant traverse l'appareil et qu'il existe dans l'électrolyte de l'acide carbonique libre.

3° *Procédé Brown.* — Dans ce procédé, on utilise quatre réactions successives, à savoir :

1° Une solution de nitrate de soude est décomposée par le courant électrique provenant d'une source d'énergie extérieure ; on obtient ainsi séparément de l'acide nitrique et de la soude caustique ;

2° On fait ensuite agir l'acide nitrique sur le plomb pour le transformer en nitrate de plomb ;

3° Le métal est alors précipité par la soude provenant de la première opération, à l'état d'oxyde de plomb hydraté ;

4° Finalement on combine celui-ci avec l'acide carbonique provenant d'un bicarbonate de soude, ce qui permet d'obtenir le carbonate de plomb, c'est-à-dire la céruse.

Dans la première phase de l'opération, il se produit la décomposition suivante :

$$AzO^3Na + H^2O = \underset{-}{Na\,OH} + \underset{+}{Az\,O^3H},$$

la soude caustique prenant naissance dans le compartiment cathodique et l'acide nitrique dans le compartiment anodique.

Cet acide rencontrant le plomb forme avec lui du nitrate de plomb avec dégagement d'hydrogène, d'après la formule :

$$AzO^3H + Pb = (AzO^3)^2Pb + 2H.$$

Les solutions de nitrate de plomb et d'hydrate de soude, extraites séparément de l'appareil électrolytique, sont mélangées ensuite

dans un autre réservoir, avec des proportions convenables. Il se passe alors la réaction suivante :

$$(AzO^3)^2Pb + 2NaOH = PbO^2H^2 + 2AzO^3Na.$$

L'hydrate de plomb étant séparé de la solution de nitrate de soude par filtration, on ajoute à l'hydrate de plomb une solution de bicarbonate de sodium. Il se forme du carbonate de plomb et de la soude caustique, d'après l'équation chimique suivante :

$$CO^3NaH + PbO^2H^2 = CO^3Pb + NaOH + H^2O.$$

Un avantage de ce procédé serait que la soude caustique enlèverait la plupart des impuretés qui se rencontrent souvent dans l'hydroxyde de plomb ainsi formé ; par exemple, il provoque la dissolution des sels d'aluminium et de zinc et détruit les matières organiques ; c'est pour cela que le précipité obtenu est remarquablement blanc. On a du reste installé à Cambridge, en 1896, une usine fonctionnant à l'aide de ce procédé et qui, paraît-il, a abouti aux plus heureux résultats, la céruse ainsi fabriquée revenant à meilleur marché que la céruse obtenue par les méthodes chimiques ordinaires.

Hydrocarbonate de zinc. — Procédé Barbier. — On a réussi dernièrement à fabriquer électrolytiquement du carbonate de zinc plus ou moins hydraté et pouvant avantageusement être substitué à la céruse ou à l'oxyde de zinc dans la préparation de la peinture. On se sert pour cela d'une cuve à électrolyse de forme variable dans laquelle sont disposées deux séries d'électrodes alternées, les électrodes positives étant constituées par du zinc et les négatives par du charbon, toutes deux réunies aux pôles correspondants d'une source d'énergie électrique. Comme électrolyte, on se sert d'eau chargée naturellement ou artificiellement de carbonate de chaux.

Ce bain étant maintenu à une température voisine de 40° C. environ par une source de chaleur extérieure ou par le courant électrique lui-même et l'eau étant renouvelée constamment ou périodiquement, l'action du courant est de décomposer d'abord l'eau en ses deux éléments oxygène et hydrogène ; l'oxygène se

porte ensuite sur le zinc pour former de l'hydroxyde de zinc qui se combine avec l'acide carbonique du carbonate de chaux pour former un hydrocarbonate de zinc.

On a les réactions suivantes :

$$Zn + O + H^2O = ZnO^2H^2$$
$$CO^3Ca = CO^2 + H^2O,$$

qui permettent à l'oxyde de zinc hydraté de se former et à l'acide carbonique de se dégager de sa combinaison avec la chaux. La formation de l'hydrocarbonate de zinc a lieu d'après l'équation :

$$ZnO^2H^2 + CO^2 = CO^3Zn + H^2O.$$

La chaux qui prend naissance est en assez petite quantité par rapport au volume d'eau sans cesse renouvelé pour rester à l'état de dissolution dans le liquide, de sorte qu'il est toujours facile de recueillir l'hydrocarbonate de zinc par filtrage ou décantation. Le produit ainsi obtenu est ensuite séché à l'air, et pendant cette opération, la carbonatation de l'hydroxyde de zinc ZnO^2H^2, si elle n'est pas complète, s'achève aux dépens de l'acide carbonique de l'atmosphère.

On peut employer le produit obtenu, broyé à l'état sec ou humide, de la même manière que la céruse, sur laquelle il présente l'avantage de couvrir mieux et d'être complètement inoffensif.

Hydrocarbonate de cuivre et sels divers de cuivre. — Procédé Campagne. — Les sels de cuivre ayant une grande importance dans l'industrie quelle que soit la forme sous laquelle ils se présentent (sulfate, nitrate, carbonate), il est d'un grand intérêt, au point de vue économique, de trouver des procédés capables d'obtenir des produits d'un prix de revient peu élevé, la pureté des sels obtenus n'ayant cependant pas à en souffrir. Or, il est à remarquer que, dans la plupart des méthodes actuelles de dissolution du cuivre par l'acide sulfurique, cette opération ne s'effectue d'une façon pratique que si le métal a été préalablement oxydé ; et précisément, c'est l'électrolyse qui nous fournit le meilleur moyen de réaliser cette oxydation.

Si nous électrolysons une solution d'un sel alcalin convenablement choisi (sulfate de soude par exemple), à l'aide d'électrodes en cuivre, nous ne tardons pas à constater que l'anode se dissout peu à peu dans le liquide sans que cependant il ne se manifeste aucun dégagement gazeux; la cathode reste inattaquée, mais elle donne lieu au contraire à un vif dégagement d'hydrogène. La liqueur, qui, au début, était parfaitement limpide et incolore, ne tarde pas à se troubler et il se forme un précipité bleu qui se rassemble peu à peu en couche épaisse à la partie inférieure. Ce précipité est de l'oxyde de cuivre hydraté, dont la formation est due aux causes suivantes : sous l'influence du courant électrique, le sulfate de soude a été dissocié en anions SO^4 et en cathions Na; les premiers se portent sur le cuivre anodique et forment du sulfate de cuivre, tandis que les seconds décomposent l'eau avec formation de soude :

$$Na + H^2O = NaOH + H.$$

C'est cette soude qui, en réagissant sur le sulfate de cuivre formé précédemment, donne ensuite naissance à de l'hydroxyde de cuivre tout en régénérant le sulfate de soude primitif :

$$2NaOH + SO^4Cu = CuO^2H^2 + SO^2Na^2.$$

On a donc réalisé, par ce procédé direct, l'oxydation du cuivre d'une manière très satisfaisante; un des avantages de cette façon d'opérer consiste en ce que l'hydroxyde de cuivre ainsi obtenu se dissout avec la plus grande facilité dans tous les acides même les plus faibles et les plus dilués; de plus, il constitue une matière première exceptionnellement avantageuse pour la préparation de tous les sels de cuivre et susceptible par conséquent de trouver de nombreux emplois.

Si l'on veut obtenir de l'hydrocarbonate de cuivre CO^3Cu, CuO^2H^2, il suffit d'envoyer un courant de gaz carbonique au fond de l'appareil à électrolyse. Ce carbonate est aussi soluble dans les acides que l'hydroxyde de cuivre et il présente même sur lui l'avantage d'être plus facile à conserver et à sécher, car il n'y a pas à craindre sa déshydratation, c'est-à-dire sa transformation en oxyde noir.

Pour réaliser industriellement cette fabrication, on peut utiliser avantageusement le dispositif indiqué par les figures 62 et 63. Les bacs à électrolyse B et B′ sont placés de façon à permettre la circulation de l'électrolyte à l'aide du dispositif RBB′R; en tête, on dispose un réservoir à électrolyte filtré et acidifié et en queue deux réservoirs destinés à effectuer la séparation du précipité et de l'électrolyte par décantation. La matière est alors retenue par les filtres-presses tandis que l'électrolyte clair est renvoyé dans

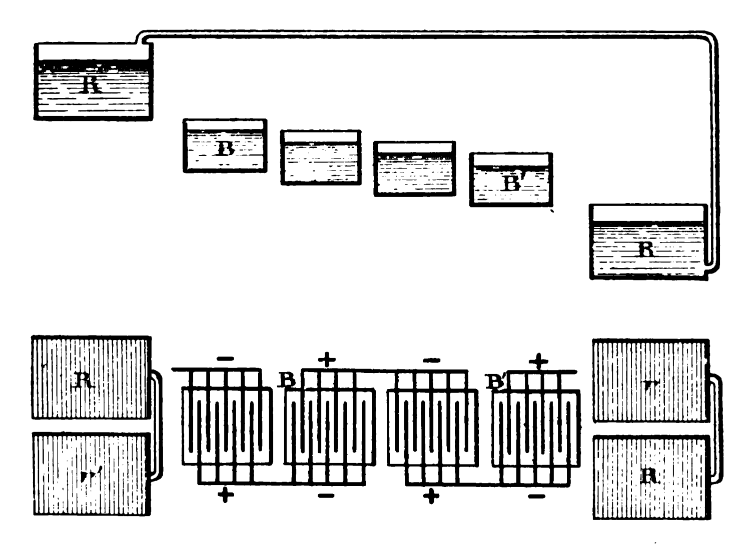


Fig. 62 et 63. — Dispositif Campagne pour la préparation industrielle des sels de cuivre par électrolyse.

le bac situé en tête, pour entrer de nouveau en circulation. Pour réduire à son minimum la résistance du bain, les bacs doivent être choisis de grandes dimensions et contenir un grand nombre de plaques. La seule matière première mise en œuvre est le cuivre métallique que l'on peut employer soit sous forme de vieux métal affiné et coulé en plaques, soit sous forme de cément qu'il est également nécessaire de fondre et d'affiner.

Propriétés et emplois de l'hydrocarbonate de cuivre électrolytique. — L'hydroxyde ou l'hydrocarbonate de cuivre sec obtenu par électrolyse se présente sous forme d'une poudre vert clair, très ténue, se dissolvant avec facilité et sans résidu dans les

acides et dans l'ammoniaque. Il est d'un transport peu onéreux, car il contient environ 50 p. 100 de cuivre métallique.

Voici l'analyse d'un produit de ce genre, obtenu par M. Campagne, au cours d'essais ayant porté sur 500 kilogrammes de cuivre transformé en hydrocarbonate :

Cuivre	54,97	p. 100.
Acide carbonique	19,50	—
Résidu insoluble	0,30	—
Oxygène combiné et humidité	25,22	—

Parmi les nombreux emplois dont l'hypercarbonate de cuivre est susceptible, il faut citer en première ligne la fabrication du *sulfate de cuivre ;* il suffit de dissoudre l'hydroxyde ou l'hydrocarbonate dans de l'acide sulfurique dilué à 26° B. environ pour obtenir rapidement une solution saturée de sulfate de cuivre.

Parmi les autres sels de cuivre présentant un débouché important, citons l'*acétate neutre de cuivre* ou verdet, employé pour la fabrication des bouillies bordelaises toutes préparées et dites bouillies instantanées. Le sel peut être obtenu de la même façon en dissolvant le carbonate ou l'hydroxyde dans l'acide acétique commercial.

L'*azotate de cuivre*, qui est employé pour la destruction de certains crucifères à fleurs jaunes, peut de même être préparé avec la plus grande facilité par un procédé analogue. On peut se rendre compte de l'importance de ce produit en remarquant qu'au début de ce traitement, en 1903, une seule maison a vendu pour 300 000 kilogrammes d'azotate de cuivre, lesquels ont servi à traiter 13 000 hectares de céréales.

Enfin, l'hydrocarbonate de cuivre peut être utilisé pour la régénération des solutions de sulfate de cuivre ayant servi au traitement électrolytique des alliages de cuivre en vue d'en séparer les constituants. Ce traitement s'effectue déjà industriellement sur le bronze à canons, et le procédé de fabrication de l'hydrocarbonate de cuivre par électrolyse a été adopté par le Ministère de la guerre en vue de la régénération des bains de sulfate de cuivre ayant servi à ce traitement.

Avantages économiques du procédé Campagne pour la fabrication électrolytique des sels de cuivre. — Pour donner une idée des avantages économiques du procédé électrochimique de fabrication de l'hydrocarbonate de cuivre, nous mettons sous les yeux du lecteur le calcul ci-dessous relatif à l'établissement du prix de revient de ce composé obtenu dans une installation traitant environ 1 000 kilogrammes de cuivre par jour. Les dépenses annuelles de l'usine productrice peuvent être établies d'après les chiffres contenus dans le tableau suivant :

FACTEURS DIVERS DE DÉPENSES	DÉPENSES ANNUELLES
Force motrice, 160 chevaux à 120 francs la location annuelle	19 200 fr.
300 tonnes de vieux cuivre, à 1400 francs la tonne de cuivre contenu, en tenant compte de la transformation en anodes.	420 000 —
Acide sulfurique, 80 tonnes à 40 francs	3 200 —
Main-d'œuvre, 10 ouvriers jour et nuit à 4 francs	24 000 —
Frais de filtrage et de séchage	8 000 —
Intérêts du capital engagé, 200 000 francs à 5 p. 100	10 000 —
Amortissement de l'installation en 10 ans	10 000 —
Frais généraux	40 000 —
Imprévus	32 300 —
Total	566 700 fr.

Le prix de revient de 200 kilogrammes d'hydrocarbonate renfermant environ 100 kilogrammes de cuivre sera donc de 366 700 : 3000 ou de 188, 90 francs.

Il convient du reste de faire remarquer que le prix de la matière première a été évalué ici très largement, ainsi que celui relatif à la main-d'œuvre nécessaire, aux frais généraux et aux imprévus, ces derniers étant comptés à raison de 6 p. 100 environ du prix de revient total.

La matière première étant ainsi obtenue à bon compte à proximité d'une force hydraulique, elle peut être alors facilement transportée le plus près possible d'un marché de sels de cuivre, où il est également aisé de trouver à bon compte l'acide nécessaire à la transformation de l'hydrocarbonate en sulfate, nitrate ou acétate de cuivre. De cette façon, on évite tout transport d'acide,

transport très coûteux en raison de ses dangers. En outre, le carbonate se conserve beaucoup plus aisément que tous les autres sels de cuivre et, à poids égal, il est celui qui contient le plus de cuivre.

D'après ce qui vient d'être dit, on voit que la fabrication électrochimique des sels de cuivre est destinée à devenir prochainement une opération très avantageuse. La simplicité de ce mode de préparation est un avantage très important d'où découlent un grand nombre d'autres motifs de supériorité sur les procédés purement chimiques actuellement en usage. On n'obtient aucun sous-produit, et une seule et même matière, l'hydroxyde ou l'hydrocarbonate de cuivre, facile à transporter et à conserver, permet d'obtenir tous les sels de cuivre au fur et à mesure que cela est nécessaire. Enfin, les solutions concentrées donneraient directement et sans concentration, d'après M. Campagne, des produits cristallisés exempts de fer, ce métal ayant été éliminé soit au moment de l'affinage, soit ultérieurement.

Percarbonate de potassium. — On peut obtenir électrolytiquement du percarbonate de potassium en partant du carbonate de potassium et en se servant de l'appareil représenté par la figure 64. Celui-ci se compose d'un vase poreux *b*, constituant le compartiment cathodique, dans lequel est disposé un cylindre de platine *c* enroulé en spirale. Ce vase poreux est rempli avec une solution saturée à — 10° de carbonate de potassium et placée également dans un gobelet en verre *a*, entourant le vase poreux. L'anode en platine *e* descend dans l'espace annulaire qui existe entre ce vase poreux et le gobelet de verre, les fils *d* et *f* étant reliés aux pôles de la source d'énergie qui fournit le courant. Le gobelet de verre *a* se trouve lui-même dans un vase *g* plus large, rempli d'un mélange réfrigérant et le premier, avec son contenu, est refroidi à — 16°.

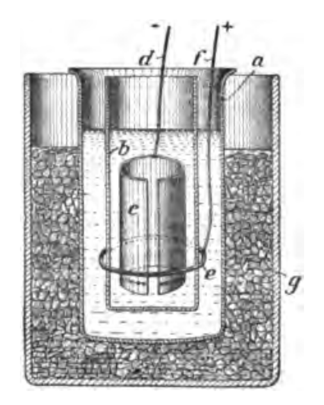


Fig. 64. — Electrolyseur pour la préparation du percarbonate de potassium.

Lorsqu'on commence l'électrolyse, on constate que les faibles variations de température qui se produisent n'influent guère sur le rendement, tant que la solution anodique reste très concentrée. La température peut du reste être portée à 0° sans que la production de percarbonate soit ralentie, pourvu que la densité de la solution reste supérieure à 1,52. Mais lorsque cette densité devient inférieure à ce chiffre, le rendement utile du courant diminue avec l'élévation de température. Il est donc nécessaire, vers la fin de l'opération, d'abaisser la température, la concentration de la solution ayant diminué par suite de la séparation du percarbonate formé.

Permanganates de potassium et de sodium. — La permanganate de potassium MnO^4K, qui est un oxydant des plus énergiques, peut être employé pour le blanchiment du lin, du coton, de la soie, de la cellulose, et à cause de ses propriétés, il constitue également un excellent agent de désinfection.

On peut préparer avec facilité cette substance par électrolyse : la cellule employée dans ce but contient deux compartiments, l'un contenant la solution anodique de manganate à électrolyser, l'autre contenant de l'eau. Pendant le passage du courant, le permanganate se sépare à l'anode, tandis que la potasse caustique formée se rend à la cathode.

On a la réaction suivante :

$$MnO^4K^2 + H^2O = MnO^4K + KOH + H.$$

On peut également effectuer cette préparation sans employer de diaphragme, mais alors la potasse n'est pas séparée du permanganate à la fin de l'électrolyse.

Il existe différents procédés permettant de réaliser cette préparation ; ils s'appliquent aussi bien au permanganate de potassium qu'au permanganate de sodium ; le dernier seul n'a été indiqué par son inventeur que pour le permanganate de sodium.

1° *Procédé de la saline de Neu-Stassfurt.* — Dans ce procédé, on se sert d'un appareil (fig. 65) constitué par une caisse *cc*, terminée en pointe à sa partie inférieure et constituant le compartiment anodique, dans lequel sont fixées sur des supports ou sus-

pendues les cellules cathodiques *b*. Celles-ci se composent de boîtes longues et étroites avec parois poreuses jouant en même temps le rôle de diaphragmes. Les anodes *a* se trouvent interposées entre les longs côtés de ces boîtes, les cathodes étant en *k*.

Pour mettre en marche l'opération, on remplit le compartiment anodique avec l'eau-mère provenant de l'épuration ou de la recristallisation du permanganate produit. Le manganate à trans-

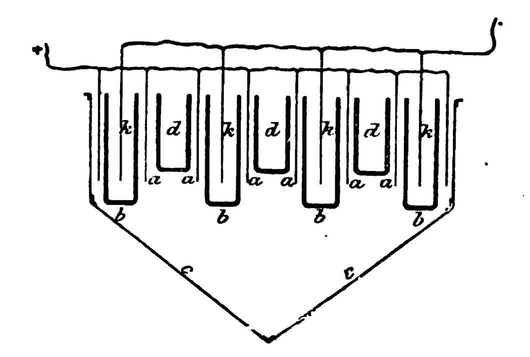


Fig. 65. — Appareil pour la préparation électrochimique du permanganate de potassium.

former en permanganate est disposé à l'intérieur des boîtes *d* munies de fonds perforés et il se dissout au fur et à mesure que se forme le permanganate dans le liquide situé au-dessous

La potasse qui prend naissance pendant l'oxydation tend à se rendre vers les cathodes *k* à travers le diaphragme, jusqu'à ce que, par suite de la diffusion de la cathode vers l'anode, il se soit établi un équilibre entre les teneurs des deux liquides en hydrate alcalin. Les permanganates formés sont presque insolubles dans le liquide alcalin concentré et ils se séparent au-dessous des cellules cathodiques, dans le compartiment anodique en forme d'entonnoir où on les recueille.

2° *Procédé Deissler*. — Dans ce procédé, on supprime le diaphragme de la cuve à électrolyse ; mais, pour empêcher l'action réductrice de l'hydrogène, on maintient le liquide cathodique séparé des produits d'oxydation formés à l'anode. Pour cela, on entoure cette dernière d'une solution ayant un poids spécifique élevé, et la cathode, d'une solution ayant au contraire un poids

spécifique très faible, en ayant bien soin de verser le liquide le plus léger sur le plus lourd et de maintenir ce dispositif pendant toute la durée de l'opération.

L'appareil employé dans ce but se compose d'un vase dans la partie inférieure duquel se trouve l'anode, la cathode étant disposée dans la partie supérieure. L'opération est continue, le manganate alcalin étant introduit à l'aide d'un tube ou d'un entonnoir à travers le liquide cathodique dans le liquide anodique, et la différence de densité des deux solutions étant assez élevée pour qu'il ne puisse pas se produire de mélange pendant l'électrolyse.

3° *Procédé Lorenz.* — Lorenz a proposé une méthode de préparation du permanganate de potassium consistant à électrolyser une solution alcaline, les anodes étant constituées par du manganèse métallique et, afin d'éviter les réductions par l'hydrogène naissant, les cathodes étant formées de plaques de bioxyde de cuivre.

Avec une différence de potentiel égale à 1,5 volt seulement, il se forme déjà à l'anode du permanganate de potassium et cette production devient très énergique lorsqu'on arrive à 2 volts. Le permanganate produit se rassemble au fond du compartiment anodique où il peut être recueilli.

Lorenz s'est également servi de ferro-manganèse au lieu de manganèse pur dans la confection de l'anode ; pendant l'électrolyse, le fer contenu dans cet alliage ne présente pas d'inconvénients, car il se transforme exclusivement en oxyde hydraté sans qu'il y ait production de ferrates. Cependant, la formation du permanganate de potassium est toujours entravée, dans ce procédé, car il y a production à la surface de l'anode d'une couche de peroxyde de manganèse, qu'il est nécessaire d'éliminer de temps en temps si l'on veut arriver à un rendement raisonnable. Griner a supprimé cet inconvénient en constituant les anodes par du carbure de manganèse.

4° *Procédé Griner.* — Le procédé Griner, qui s'applique spécialement à la préparation du permanganate de sodium, emploie comme électrolyte une solution de soude caustique à 36° B. environ, l'anode étant formée, comme nous venons de le dire, par du

carbure de manganèse. Cet ensemble forme le compartiment anodique limité par un vase poreux, lequel se trouve dans un récipient de plus grandes dimensions, rempli d'une lessive de soude de même concentration et dans lequel est suspendue la cathode, formée de tôle de fer.

La solution de permanganate de soude obtenue dans ces conditions contient environ 200 grammes de permanganate par litre et, en outre, une assez forte proportion de soude caustique libre, qui empêcherait la séparation du permanganate par évaporation si l'on ne prenait pas des dispositions capables de remédier à ce défaut.

On fait circuler, pour cela, dans le compartiment cathodique une solution diluée de soude caustique et l'on continue l'électrolyse; l'excès de soude caustique qui se trouve dans la cellule anodique passe alors peu à peu dans la solution plus étendue du compartiment cathodique, de sorte qu'il reste dans la cellule anodique une solution presque pure de permanganate de sodium de laquelle on peut extraire le sel à l'état solide par simple évaporation.

Chromates et bichromates. — Il existe deux procédés permettant d'arriver à la préparation de ces composés, selon que l'on part du chromate neutre ou du ferro-chrome.

Dans le premier cas, destiné au traitement du produit de l'attaque du fer chromé naturel ou chromite par les alcalis, on sépare au moyen d'un électrolyseur à diaphragme l'alcali en excès, qui était autrefois perdu à l'état de sulfate; mais, dans cette opération, on ne peut employer le charbon qui serait brûlé rapidement et l'on se sert d'une anode de platine. L'alcali se concentre dans le compartiment cathodique dont l'électrode est composée de fer ou de nickel.

Dans le second cas, on part du chrome métallique à l'état de ferro-alliage.

Quant aux bichromates, on a également proposé de les régénérer en partant de solutions de sels de chrome ayant servi à l'oxydation, mais cette opération n'ayant pas un grand intérêt, nous ne nous y attarderons pas.

Ammoniaque. — Les décharges électriques étant capables de produire des combinaisons chimiques variées de l'azote avec l'oxygène, on peut appliquer cette méthode à la préparation de l'ammoniaque et aussi, alternativement, de l'alcali caustique. Pour cela, on emploie un dispositif tel, que les gaz ainsi obtenus par la décharge électrique à l'air libre soient introduits dans une solution d'alcali caustique et qu'alors la solution de nitrate ou de nitrite d'alcali (ou bien la solution de ces deux sels), ainsi obtenue soit électrolysée dans un appareil muni d'électrodes insolubles qu'il n'est pas nécessaire de séparer ici par un diaphragme.

Pendant cette opération, les sels sont réduits en *ammoniaque* qui passe à l'état gazeux et qui est ensuite recueilli, tandis que l'alcali caustique régénéré peut être encore utilisé pour l'absorption des gaz produits par la décharge électrique dans l'air. L'oxygène libre obtenu à l'électrolyse peut servir à augmenter la quantité d'oxygène contenu dans l'air employé pour la combinaison chimique de l'azote avec l'oxygène, combinaison provoquée par les décharges électriques.

La réaction qui donne naissance à l'ammoniaque peut être établie par la formule suivante :

$$AzO^3Na + 2\,H^2O = AzH^3 + 4O + NaOH.$$

On peut aussi opérer de manière que les gaz obtenus à l'aide des décharges dans l'air soient absorbés par de la chaux ou du carbonate de chaux, soit à l'état solide, soit en solution. Au cours de cette opération, il se forme du nitrate ou du nitrite de chaux, sels qui sont ensuite traités par un sel alcalin, tel qu'un sulfate ou un chlorure ; pendant ce traitement, une quantité correspondante de nitrate ou de nitrite d'alcali se forme et elle est ensuite soumise au traitement électrolytique décrit ci-dessus, procédé à l'aide duquel on obtient, outre l'ammoniaque, de l'alcali caustique très pur.

Préparation électrochimique de couleurs artificielles minérales. — L'emploi du courant électrique permet, dans certaines conditions, de préparer des substances capables de rivaliser avec

les couleurs obtenues chimiquement dans l'industrie. Sans nous occuper de tous les produits qui peuvent être ainsi préparés par l'électrolyse, nous dirons quelques mots des principaux.

Vermillon (sulfure de mercure). — Le vermillon, qui a la même composition que le cinabre HgS, est principalement employé en peinture et pour colorer la cire à cacheter. Pour le préparer par la méthode chimique ordinaire, on chauffe, à 80°, au bain-marie, 30 grammes de mercure avec 10 grammes de soufre et 6 grammes de potasse dissoute dans 40 grammes d'eau ; la masse, triturée d'avance, est d'abord noire ; elle rougit peu à peu, et quand elle a atteint une teinte rouge éclatante, on la lave à l'eau chaude.

Dans le procédé électrolytique, on se sert d'une cuve en bois ayant environ 1 mètre de diamètre et 2 mètres de profondeur. Cette cuve contient du mercure et, à l'intérieur, on dispose également des plateaux circulaires reliés au pôle positif d'une source d'énergie électrique ; l'électrode négative est constituée par une feuille de cuivre recouverte électrolytiquement de fer et disposée au fond de la cuve. Dans celle-ci, on verse une solution contenant 8 p. 100 de nitrate d'ammoniaque et autant de nitrate de soude. A l'aide d'un serpentin perforé dans toute sa longueur, on amène dans le liquide un courant très régulier d'acide sulfurique, tandis qu'un agitateur à hélice maintient constamment ce mélange en mouvement.

Pendant le passage du courant à travers l'électrolyte, il se forme un précipité de sulfure de mercure. Mais on peut éviter l'emploi de l'acide sulfurique en se servant d'un bain composé de 100 litres d'eau, 8 kilogrammes de nitrate d'ammoniaque, 8 kilogrammes de nitrate de soude, 8 kilogrammes de soufre et autant de sulfure de sodium. Dans ces conditions, il suffit d'ajouter de temps en temps du soufre et du mercure pour obtenir un précipité de vermillon ayant toutes les qualités de celui obtenu par les procédés chimiques ordinaires.

Vert de Scheele (arsénite de cuivre). — On peut préparer ce composé en électrolysant une solution à 8 p. 100 de sulfate de sodium avec des électrodes de cuivre. On chauffe le bain à l'aide

d'un serpentin à vapeur et l'on suspend dans le liquide un petit sac contenant de l'anhydride arsénieux. Par l'action du courant électrique, il y a formation de sulfate de cuivre aux dépens des plaques et de la soude caustique qui dissout l'acide arsénieux en donnant de l'arsénite de soude. Ce dernier sel réagit sur le sulfate de cuivre pour précipiter le vert de Scheele en régénérant le sulfate de sodium et l'anhydride arsénieux.

Vert métis (arséniate de cuivre). — Pour préparer ce composé, il suffit de remplacer, dans la préparation précédente, l'anhydride arsénieux par l'acide arsénique. Ce dernier acide étant soluble, on ajoute lentement une solution d'acide arsénique dans le bain au voisinage de l'électrode négative : l'opération est conduite comme précédemment.

Jaune de cadmium. — Le jaune de cadmium, ou sulfure de ce métal, peut être obtenu artificiellement en précipitant un sel soluble de cadmium par l'acide sulfhydrique ou par un sulfure alcalin. De même, on peut le préparer en chauffant un mélange de soufre et d'oxyde de cadmium (jaune de cadmium).

Par électrolyse, on obtient facilement cette substance en soumettant à l'action du courant électrique une solution de sel marin, les électrodes étant constituées par du cadmium; en même temps, on fait passer dans la solution un courant d'hydrogène sulfuré. Le chlore produit au cours de cette décomposition donne du sulfure de cadmium, dont la teinte varie avec les conditions de l'électrolyse.

Rouge japonais (oxyde de plomb). — Le rouge japonais, qui doit sa coloration à de l'*éosine*, peut être obtenu en électrolysant une solution à 10 p. 100 d'acétate de sodium avec des électrodes de plomb. On ajoute continuellement de l'éosine pendant l'opération, puis on sépare le produit obtenu par décantation.

Vert Berlin. — Gœbel a indiqué un procédé qui permet d'obtenir ce produit. Pour cela, on précipite une solution de ferrocyanure de potassium à l'aide d'un sel ferreux; puis on met le précipité en suspension dans l'eau et l'on fait passer le courant. La solution est acidifiée à 5 p. 100 et placée dans le compartiment

de l'anode. Après un certain temps d'opération, la couleur bleue du ferrocyanure disparaît et l'on obtient le produit désiré.

BIBLIOGRAPHIE

L'électrolyse de l'eau et ses applications industrielles (J. Izart, *l'Industrie électrique*, 10 septembre 1905, p. 400).

Les décharges d'étincelles à travers la vapeur d'eau (*La Revue Scientifique*, 21 novembre 1903, p. 665).

Comparaison entre les phénomènes de décomposition des gaz composés et l'électrolyse des solutions (A. Lidbury, *Electrochemical Industry*, t. 1, n° 14, p. 489, octobre 1903).

Conductibilité électrique de l'eau distillée (Donato Tommasi, *Traité d'Electrochimie*).

Sur les électrolyseurs pour la fabrication industrielle de l'hydrogène et de l'oxygène (*L'Electricien*, 16 septembre 1905, p. 192).

L'électrolyse de l'eau (Richard, *Franklin Institute*, novembre 1905 et *l'Eclairage électrique*, 13 janvier 1906, p. 78).

Production de l'hydrogène et de l'oxygène par électrolyse (Flamel, *La Nature*, 27 mai 1899, p. 403).

Appareil électrolytique Schoop pour la décomposition de l'eau (A. Giron, *l'Electricien*, 5 septembre 1903, p. 151).

L'électrolyse industrielle de l'eau (Buffa, *Bulletin de l'Association des Ingénieurs électriciens de Liège*, septembre 1900, et *La Revue Scientifique*, 21 septembre 1901, p. 382).

Sur la décomposition électrolytique de l'eau en grand (Schmidt, *l'Eclairage électrique*, 9 mars 1901, p. 377).

L'Electrolyse industrielle de l'eau et les applications de l'oxygène et de l'hydrogène à la soudure (*Journal de l'Electrolyse*, 1er juin 1904, p. 7 et *l'Eclairage électrique*, 30 juillet 1904, p. LVI).

La décomposition électrolytique de l'eau et l'utilisation de l'hydrogène et de l'oxygène (Schoop, *Elektrotechnische Rundschau*, t. 19, p. 142 et 154, 1er et 15 avril 1902 et *l'Eclairage électrique*, 12 juillet 1902, p. XXV).

Electrolyse de l'eau distillée (E. Duter, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 15 juillet 1889, et *La Revue Scientifique*, 27 juilet 1889, p. 120).

La fabrication de l'hydrogène par l'électrolyse de l'eau (*La Nature*, 30 juin 1888, p. 74).

La production industrielle de l'hydrogène et de l'oxygène par l'électrolyse de l'eau (Ch.-Ed. Guillaume, *La Nature*, 18 juillet 1891, p. 106).

La fabrication électrolytique de l'oxygène et de l'hydrogène (*La Revue Scientifique*, 10 juin 1899, p. 733).

Préparation du gaz oxhydrique par le courant alternatif (*Journal de l'Electrolyse*, 15 septembre 1904, p. 18).

Electrolyse de l'eau (*La Nature*, 24 mars 1906, p. 270).

Contribution à l'histoire de l'électrolyse de l'eau (*La Revue Scientifique*, 12 décembre 1903, p. 766).

Etat actuel de la fabrication des produits chimiques par électrolyse (*Journal de l'Electrolyse*, juin 1900, p. 8).

Hydrogène et oxygène d'électrolyse (*La Revue Scientifique*, 8 avril 1905, p. 441).

Recherches sur le fluor (H. Moissan, *Annales de Physique et de Chimie*, 6e série, t. 24 p. 224 et *Le Fluor*, Paris, Steinheil).

Sur l'électrolyse des sulfures alcalins (A. Brochet, *Comptes rendus de l'Académie des Siences*, t. 136, 11 mai 1903, p. 1134).

Sur l'électrolyse du sulfure de sodium (Durkee, *American chemical Journal*, t. 18, p. 125).

Oxydation de l'hyposulfite de soude formé par l'électrolyse du sulfure de sodium (Peters, *Angewandte Elektrochemie*, t. 2. p. 271 et Bartoli et Papasogli, *Gaz. chim. ital.*, t. 8. p. 37).

Sur la concentration aux électrodes d'une solution, avec apport spécial du métal à la cathode, dû à la libération d'hydrogène par électrolyse d'un mélange de sulfate de cuivre et d'acide sulfurique (H. Staud, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 31, 10 décembre 1900, p. 992).

Procédé pour la préparation électrochimique du chlorure double ammoniaco-plombique (Elb, *Zeitschrift für Elektrochemie*, t. 8, p. 512 et *l'Eclairage électrique*, 3 janvier 1903, p. 38).

Sur l'électrolyse de l'acide sulfurique à densité de courant considérable (*La Revue Scientifique*, 7 novembre 1903, p. 600).

Concentration de l'acide sulfurique par l'électricité (*La Revue Scientifique*, 6 décembre 1893, p. 799 et *la Nature*, 16 décembre 1893, p. 46).

Sur une méthode de préparation des persulfates (Erich Müller, *Zeitschrift für Elektrochemie*, t. 10, p. 776, 30 septembre 1904 et *la Revue Electrique*, 15 février 1905, p. 90).

Préparation électrolytique des persulfates (A. Jouve, *l'Electricien*, 3 décembre 1904, p. 356).

L'acide cyanhydrique et les cyanures alcalins (J. Izart, *l'Industrie Electrique*, 10 mai 1904, p. 218).

Sur la dissolution électrolytique du platine. Nouveau procédé de préparation des platino-cyanures (Brochet et Petit, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 138, 2 mai 1904, p. 1095).

Influence de la nature de l'anode sur l'oxydation électrolytique du ferrocyanure de potassium (Brochet et Petit, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 139, 21 novembre 1904, p. 855).

Procédé électrolytique de fabrication de phosphate bicalcique (*Journal de l'Electrolyse*, 1er septembre 1905, p. 5).

Sur l'existence de superoxydes électrolytiques de plomb, de nickel et de bismuth (Hollard, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 26 janvier 1903. p. 229).

Electrolyse du sulfure de baryum avec diaphragme (Brochet et Ranson, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 136, 25 mai 1903, p, 1258).

Sur l'électrolyse du sulfate de cuivre (A. Chassy, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 119, 23 juillet 1894, p. 119).

Sur la manière d'agir des anodes en plomb dans l'acide phosphorique (Fischer,

Zeitschrift für Elektrochemie, t. 8, p. 398, et *l'Eclairage électrique*, 2 août 1902, p. LXV).

Electrolyseur Hargreaves pour la préparation des carbonates alcalins (*L'Eclairage électrique*, 2 mars 1901, p. 339).

Fabrication électrolytique de la céruse (*La Nature*, 12 septembre 1891, p. 238 et 5 novembre 1898, p. 355).

Appareil et procédé Yunck pour la fabrication de la céruse (*L'Eclairage électrique*, 12 avril 1902, p. XXIII).

Influence de la nature physique de l'anode sur la constitution du peroxyde de plomb électrolytique (Hollard, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 138, janvier 1904, p. 142).

Electrolyseur Rhodin pour sulfates alcalins (*L'Eclairage électrique*, 20 janvier 1900, p. 109).

Une fabrique de céruse électrolytique (*Journal de l'Electrolyse*, 15 février 1904, p. 20 et *Zeitschrift für Elektrochemie*, 20 septembre 1903).

L'électrolyse du verre (*La Revue Scientifique*, 23 février 1895, p. 246 et *La Nature*, 26 janvier 1895, p. 142).

Procédé de fabrication de l'hydrocarbonate de zinc par l'électrolyse (Barbier, *Journal de l'Electrolyse*, 1er juin 1905, p. 6).

Sur la préparation électrolytique de l'acide permanganique (Elb, *Zeitschrift für Elektrochemie*, t. 7. p. 260, année 1900 et *l'Eclairage électrique*, 29 juin 1901, p. 500).

Procédé Griner pour la préparation des permanganates alcalins et alcalino-terreux par électrolyse (*L'Eclairage électrique*, 25 mai 1901, p. CII).

Méthode de production de l'ammoniaque par électrolyse (Cassel, *Journal de l'Electrolyse*, 1er juin 1906, p. 7).

Procédé électrochimique pour la fabrication des sels de cuivre (E. Campagne, *La Houille Blanche*, avril 1905, p. 73).

Production de l'oxyde de chrome par électrolyse (*Journal de l'Electrolyse*, janvier 1900, p. 14).

Procédé Franchet pour la fabrication électrolytique du vert de Paris (*L'Eclairage électrique*, 13 septembre 1902, p. CLV).

Fabrication électrolytique des couleurs à base de plomb (*La Revue Scientifique*, 24 décembre 1892, p. 831).

Procédé Collins pour la préparation électrolytique de la peinture (*L'Éclairage électrique*, 23 février 1901, p. CVI).

CHAPITRE III

FABRICATION ÉLECTROLYTIQUE DU CHLORE, DES ALCALIS ET DES COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CHLORE

Chlore et alcalis. — Préparation du chlore par électrolyse avec emploi de diaphragmes. — Procédés Greenwood, Gall et Montlaur, Le Sueur, Roberts, Hulin, Hargreaves-Bird, Outhenin-Chalandre. — Procédé des cloches. — Préparation électrolytique du chlore et des alcalis avec l'emploi d'une cathode de mercure. — Procédés Rhodin, Castner-Kellner, Störmer, Peyrusson, Solvay. — Applications industrielles du chlore et de la soude électrolytiques. — Hypochlorite de sodium. — Procédés Hermite, Andréoli, Haas, Schuckert, Kellner, Corbin. — Chlorate de potassium. — Utilisation de l'énergie dans la fabrication électrolytique des chlorates. — Conditions favorables à la préparation industrielle du chlorate de potassium. — Procédés électrolytiques pour la préparation du chlorate de potassium : Gall et Montlaur, Gibbs et Franchot, Spilker et Lœwe. — Applications industrielles du chlorate de potassium. — Chlorate de soude. — Perchlorates électrolytiques. — Bibliographie.

Chlore et alcalis. — L'électrolyse des chlorures alcalins en vue de la préparatian du chlore, des alcalis et des hypochlorites est une des applications les plus importantes de l'électricité à la chimie et aujourd'hui encore, elle constitue l'un des chapitres les plus intéressants de l'électrochimie industrielle par les emplois multiples des produits que l'on peut ainsi fabriquer et par la variété des méthodes que l'on peut employer.

Lorsqu'un courant électrique traverse une solution concentrée de chlorure de sodium NaCl, il en résulte une décomposition de ce sel : le chlore se porte au pôle positif où il se dégage et où il peut être recueilli, tandis que le métal-sodium prend naissance au pôle négatif, d'après l'équation :

$$\mathrm{NaCl} = \underset{-}{\mathrm{Na}} + \underset{+}{\mathrm{Cl}}.$$

Si la cathode est constituée par une substance inattaquable, le métal se convertit, au fur et à mesure de sa production, en

hydrate sodique ou soude caustique, d'après la formule suivante :

$$Na + H^2O = NaOH + H.$$

Mais si la cathode est constituée par un métal capable de s'allier au sodium, tel que le mercure, par exemple, on obtient un alliage ou un amalgame de sodium dont la décomposition ultérieure en présence de l'eau pourra donner de la soude.

Bien entendu, nous admettons, dans le cas étudié, que l'action électrolytique se poursuit régulièrement, qu'elle n'est accompagnée d'aucune action secondaire autre que celle de la formation du sodium au pôle négatif, et cela jusqu'à ce qu'il ne reste que des traces de chlorure de sodium dans le bain.

Cette méthode, la plus simple en apparence pour préparer le chlore et la soude par l'électrolyse, est évidemment celle qui s'est présentée la première à l'idée de tous ceux qui ont cherché à obtenir industriellement ces deux substances. Mais, en réalité les phénomènes sont beaucoup plus compliqués qu'on ne saurait le croire, car, si l'on n'a pris aucune disposition pour empêcher, pendant le cours de l'opération, l'action du chlore sur la solution d'alcali caustique, il se forme de l'hypochlorite de soude et même, dans certaines circonstances que nous étudierons plus loin, une certaine quantité de chlorate.

Ce mélange du liquide anodique et du liquide cathodique résulte de la production de courants liquides ainsi que du processus moléculaire de la diffusion. Ces courants liquides doivent être regardés comme la conséquence du dégagement des gaz aux électrodes pendant l'électrolyse et du changement de poids spécifique de la solution aux extrémités polaires. On a donc cherché par différents moyens à empêcher la production de ces phénomènes, car autrement, on ne pourrait pas arriver à préparer du chlore par cette méthode.

Un des premiers perfectionnements apportés à cette préparation a consisté à séparer, au moyen d'une couche de liquide verticale, les solutions qui se trouvent en mouvement dans les compartiments polaires, ainsi que le représente la figure 66. A l'aide des cloisons M et N, la section transversale du liquide est réduite en x et en y et la possibilité d'un courant liquide d'un pôle à l'autre

est ainsi beaucoup diminuée. Mais cette méthode a encore bien des défauts : tout d'abord, l'allongement de la voie que le courant doit parcourir et son rétrécissement en x et en y augmentent considérablement la résistance électrique ; en outre, le mélange du liquide n'est pas complètement évité ; enfin les diaphragmes eux-mêmes offrent une certaine résistance au passage du courant, d'où augmentation de la différence de potentiel aux bornes nécessaire pour produire l'électrolyse, et en conséquence, de la quantité d'énergie nécessaire pour fabriquer une quantité déterminée de matière.

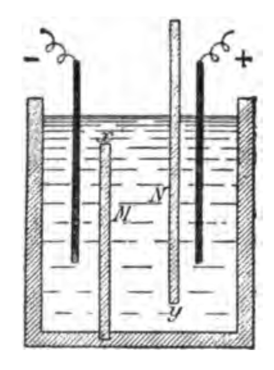


Fig. 66. — Schéma d'un électrolyseur à solutions séparées par une couche verticale de liquide.

Quoi qu'il en soit, on se sert encore de diaphragmes dans un grand nombre de procédés récents, mais on cherche, autant que possible, à les constituer par des substances inattaquables et bonnes conductrices du courant électrique ; leur principal inconvénient est de compliquer les appareils d'électrolyse et d'être d'un prix très élevé. Ils sont, de plus, relativement fragiles et entraînent presque toujours, dans la composition des produits formés, une certaine quantité de silice, d'alumine ou de matière organique, suivant le mode de construction adopté.

Suivant leur agencement, les appareils électrolyseurs qui servent à préparer le chlore et la soude caustique peuvent se diviser en trois grandes classes que nous allons étudier sommairement avant de décrire plus en détail ceux qui méritent plus particulièrement de fixer notre attention.

Dans la première classe, on comprend les électrolyseurs qui opèrent la décomposition du chlorure de sodium en dissolution dans des cuves électrolytiques séparées en plusieurs compartiments par des diaphragmes en matières poreuses telles que la terre de pipe, l'amiante, les tissus silicatés, le ciment poreux, le verre pilé, ou encore par des faisceaux de tubulures de fer, en porcelaine ou autres matières. Dans l'un des compartiments, on place la cathode où électrode négative de l'appareil : c'est dans ce compartiment que le métal alcalin libéré, réagissant sur l'eau,

la décompose en s'emparant de l'oxygène pour former de la soude caustique qui reste en dissolution, tandis que l'hydrogène libre se dégage à la cathode. Dans l'autre compartiment, on place l'anode ou électrode positive, à laquelle vient se dégager le chlore.

Comme nous l'avons dit précédemment, le diaphragme aura pour rôle, pendant l'électrolyse, d'empêcher la réaction du chlore sur la soude caustique produite, tout en permettant le transport des ions au sein du liquide électrolytique.

Les appareils à diaphragmes sont utilisés dans un certain nombre de procédés, parmi lesquels nous signalerons tout d'abord celui de Spilker et Lœwe, caractérisé par l'emploi d'un diaphragme formé d'une feuille de papier-parchemin recouverte d'oxychlorure alcalino-terreux plus ou moins basique, obtenu en ajoutant à l'anolyte 2 p. 100 de chlorure de calcium ou de magnésium. Ces oxychlorures ont pour effet d'empêcher l'action de l'hypochlorite formé en raison de l'alcalinité du milieu, auquel on ajoute, dès le début, des oxydes alcalino-terreux; lorsque la couche d'oxychlorure a atteint une certaine épaisseur, soit 8 millimètres, on diminue l'addition de chaux.

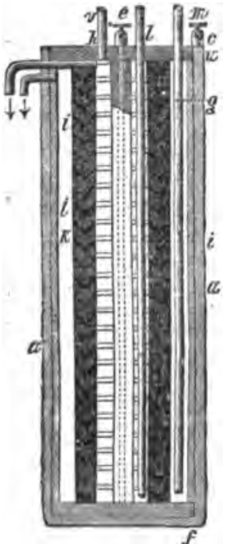
Ce procédé qui a été essayé aux usines de Stassfurth (Allemagne) n'a malheureusement pas donné de bons résultats et il a dû être abandonné. Dans le procédé Lesueur, le diaphragme est horizontal ou plutôt légèrement incliné, afin de faciliter le dégagement de l'hydrogène, et il est constitué par un double carton d'amiante. Le procédé Greenwood utilise un diaphragme formé de pièces non poreuses s'emboîtant les unes dans les autres et dont les interstices sont bouchés avec de l'amiante constituant la cloison poreuse.

Les appareils de la seconde classe reposent sur un principe différent des précédents, car ils ne comportent pas de diaphragmes. L'électrode négative y est constituée par une couche mobile de mercure à laquelle vient s'allier le sodium mis en liberté à cette électrode ; l'amalgame de sodium, soumis alors à l'action de l'eau en dehors de l'électrolyseur ou dans un compartiment spécial de l'appareil, se décompose en donnant de la soude caustique et de l'hydrogène, et le mercure régénéré fait retour à la cathode ; le chlore dégagé à l'électrode positive est ensuite recueilli par les procédés habituels.

L'inconvénient de ces appareils est d'employer le mercure qui coûte fort cher et dont les pertes dans les amalgames successivement formés et décomposés sont l'origine de dépenses appréciables influençant beaucoup les prix de revient. Par contre, ils présentent le sérieux avantage de supprimer la formation des hypochlorites, ce qui amène un meilleur rendement et une plus longue conservation des électrodes. On peut rattacher également à cette catégorie d'appareils ceux qui remplacent le mercure par un autre métal, tel que le plomb ; l'alliage plomb-sodium, décomposé ensuite par l'eau, donne de la soude de la même manière que l'alliage de mercure et de sodium.

Quant aux appareils de la troisième classe, ils ne comportent ni diaphragmes ni mercure. Leur principe est basé sur la différence de densité qui existe entre la solution de chlorure de sodium électrolysée et celle de soude caustique produite ; cette dernière, plus dense, se forme au fond de l'appareil et, à l'aide de cloches convenablement disposées par rapport aux électrodes et à la couche de séparation des deux solutions, on recueille séparément et sans troubler l'équilibre de cette couche, le chlore et l'hydrogène.

Ceci étant dit, nous allons passer en revue, parmi les nombreux appareils qui ont été inventés pour préparer le chlore et à la soude à l'aide de ces procédés, ceux qui paraissent à notre point de vue, présenter le plus grand intérêt soit scientifiquement, soit économiquement.



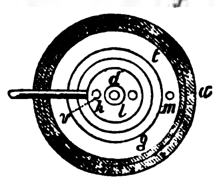


Fig. 67 et 68. — Appareil Greenwood pour l'électrolyse du chlorure de sodium (détails d'un élément).

Préparation du chlore par électrolyse avec emploi de diaphragmes. — Procédé Greenwood. — Le procédé Greenwood, qui date de 1888, utilise dans le même appareil plusieurs électrolyseurs et chacun d'eux est formé (fig. 67 et 68) d'un cylindre en fer ou en charbon *a*, revêtu extérieurement d'une couche de cuivre électroly-

tique constituant la cathode. L'anode *d*, séparée de la cathode par une ardoise isolante, est constituée par du charbon minéralisé. L'élément est divisé en deux compartiments par une cloison poreuse *g*, à savoir : le compartiment positif *h* pour le chlore et le compartiment négatif *i* pour la soude. Entre les deux électrodes, se trouve un diaphragme constitué par un grand nombre d'augets

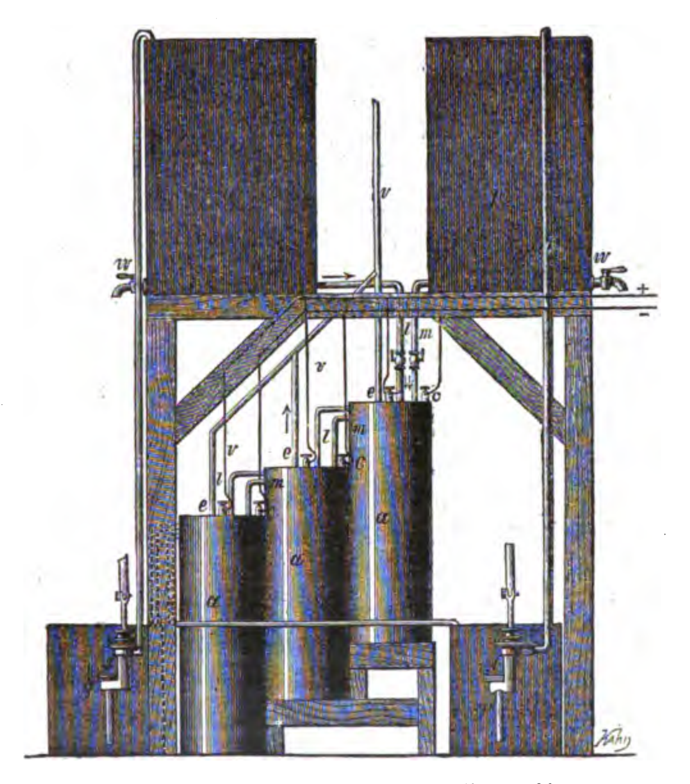


Fig. 69. — Appareil Greenwood (vue d'ensemble).

en porcelaine ou en verre, ayant la forme d'un V et s'emboîtant les uns dans les autres.

L'intervalle qui reste entre deux augets superposés est garni de fibre d'amiante ou de stéatite pulvérisée. Un certain nombre d'éléments semblablement constitués sont disposés en cascade les uns à la suite des autres (fig. 69), de telle sorte que la solution de chlorure, venant d'un réservoir situé au-dessus, parcourt la série des électrolyseurs et se rend ensuite dans des récipients spé-

ciaux d'où elle retourne dans les électrolyseurs et ainsi jusqu'à ce quelle contienne environ 10 p. 100 de soude caustique. On recueille finalement celle-ci dans des cuves où s'élimine, par évaporation, le sel non décomposé.

Électrolyseur Cutten. — Dans cet électrolyseur, la combinaison entre le chlore et la soude est évitée en aspirant le chlore dégagé à l'anode au moyen d'une pompe. La cathode est constituée (fig. 70) par un récipient en fer A, tandis que l'anode *c*, en charbon, repose sur un bloc de charbon de cornue garni d'une substance isolante qui s'appuie sur le fond d'un diaphragme en terre réfractaire B.

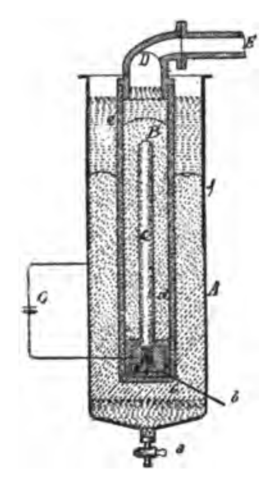


Fig. 70. — Electrolyseur Cutten.

La solution de chlorure de sodium arrive continuellement sur l'anode et elle se divise en deux parties au moment de subir la décomposition électrolytique : tandis qu'une partie de faible densité s'élève à la partie supérieure de l'appareil d'où elle s'écoule ensuite, l'autre, chargée de soude électrolytique, est soutirée par la partie inférieure de l'électrolyseur.

Le diaphragme n'est poreux que dans sa partie moyenne ; il est verni et par suite rendu imperméable dans les autres parties de sa hauteur. De même, on a soin de recouvrir la paroi intérieure de la cathode, vers le haut, d'un vernis isolant, afin que la soude ne puisse se former que dans la partie de l'appareil situé au-dessous de *f*.

Procédé Gall et Montlaur. — Ce procédé, qui a été très sérieusement étudié par ses inventeurs avant d'être mis en pratique, présente l'avantage de recueillir le chlore sous pression et d'opérer l'électrolyse à une température déterminée. Comme on le voit par les coupes ci-jointes (fig. 71 à 74), l'appareil électrolyseur se compose d'un récipient en tôle A contenant la dissolution de chlorure de sodium. Ce récipient, qui est en dérivation sur le pôle négatif, est traversé de part en part par des tubes poreux B qui

servent de diaphragmes et qui sont fermés à leurs deux extrémités par de gros bouchons de caoutchouc dans lesquels s'engage

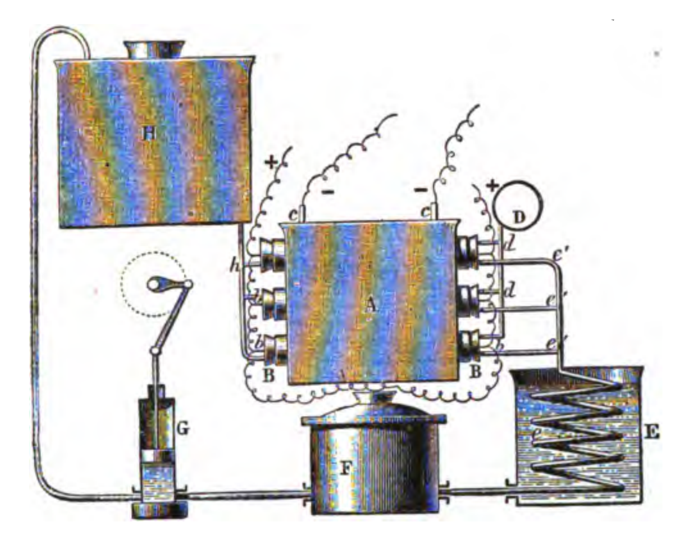


Fig. 71. — Electrolyseur Gall et Montlaur (vue d'ensemble).

l'anode *b*; les cathodes *c*, en tôle, sont disposées autour des tubes B de manière à réduire la résistance au minimum. Le chlore

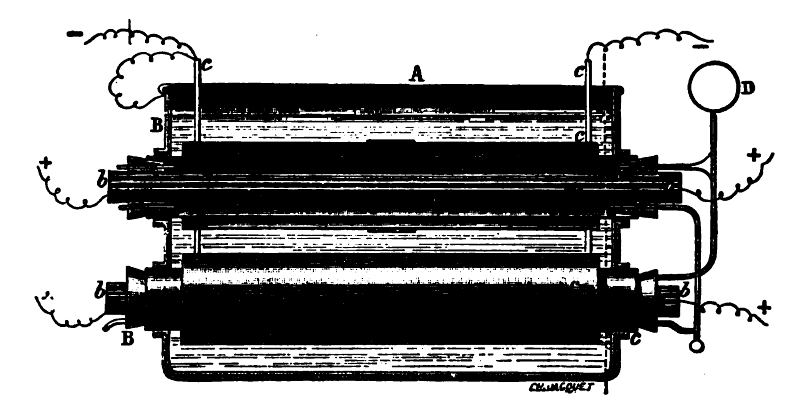


Fig. 72. — Electrolyseur Gall et Montlaur (détail des tubes-diaphragmes).

dégagé pendant l'opération électrolytique se rend dans un collecteur D par l'intermédiaire des tubes *dd*.

Grâce à la disposition adoptée, on peut régler le niveau du

liquide dans les tubes B, à l'aide des petits tubes *e'*, de façon que chaque tube forme cloche dans la partie supérieure. La pression à laquelle on peut ainsi recueillir le chlore dégagé n'a pour limite que le degré d'étanchéité des tubes B. Quant à la température de l'électrolyte, on la règle en faisant circuler celui-ci dans un serpentin E. Le vase A peut affecter une forme cylindrique, comme on le voit sur la figure 74 ; mais dans ce cas, les tubes B doivent être disposés verticalement et, en fermant complètement ce récipient, il est facile de recueillir les gaz sous pression élevée, la

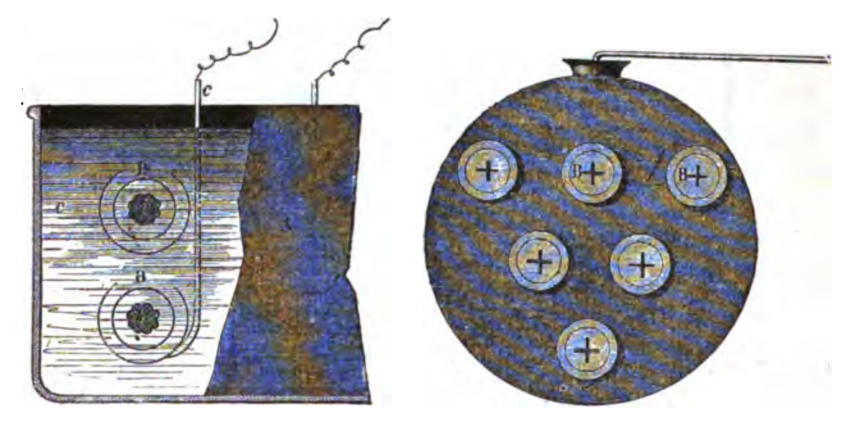


Fig. 73 et 74. — Coupe schématique et vue en dessus de l'électrolyseur Gall et Montlaur.

compression du gaz à la cathode évitant les fuites entre les tubes et le milieu qui le contient.

Lorsqu'on veut préparer du chlore à l'aide de cet appareil, en partant de l'acide chlorhydrique, on doit remplacer les cathodes en fer par des cathodes en matière inattaquable par ce composé telle par exemple que le grès ou la fonte convenablement émaillée. Il en est de même de la matière constituant l'électrolyseur lui-même qui doit contenir l'acide générateur de chlore.

Procédés Le Sueur. — Parmi tous les appareils plus ou moins parfaits qui ont été inventés par Le Sueur en vue de la préparation électrolytique du chlore et des alcalis, nous signalerons celui qui est représenté par la figure 75. Il est assez récent et il ne diffère des précédents que par quelques perfectionnements qui

l'ont rendu d'un emploi plus facile, tout en augmentant son rendement.

La cuve extérieure de l'électrolyseur est faite avec de la tôle à chaudière de 6 millimètres environ d'épaisseur ; elle possède à peu près 1,5 m. de largeur, 2,5 m. de longueur et 50 centimètres de hauteur. Les anodes passent à travers le couvercle de la cellule et peuvent être retirées, même pendant la marche de l'opération, sans que celle-ci en soit troublée. On a soin de rendre étanches

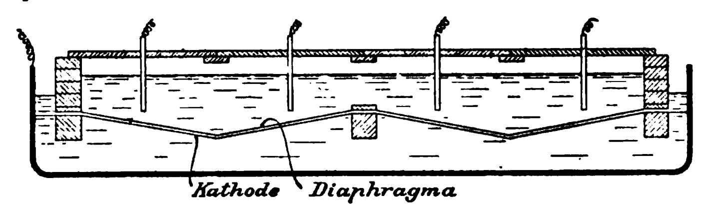


Fig. 75. — Appareil Le Sueur pour la préparation électrolytique du chlore et des alcalis caustiques.

les joints difficiles en les bouchant avec du mastic particulièrement plastique.

L'appareil est divisé en deux compartiments à l'aide d'une barre transversale, sur laquelle reposent les pièces en fer servant de support aux cathodes. Ces pièces se composent de quatre morceaux de fer placés parallèlement, dont l'un a une plus grande largeur que les autres. Le morceau le plus large, fixé de chaque côté à la cuve extérieure, reçoit le courant de cette dernière et le transmet ensuite aux autres par conductibilité. Le diaphragme repose directement sur la cathode et l'auge formée par les pièces de fer inclinées a une profondeur de 10 centimètres environ.

Pour recueillir le gaz hydrogène qui monte vers la surface du bain, on a adopté un dispositif spécial, qui est le suivant : l'intervalle compris entre l'arête supérieure de la barre transversale et les petits côtés du cadre est rempli par une plaque d'ardoise, qui maintient solidement le diaphragme et la cathode. Sur la face supérieure des pièces de bois formant le cadre est établie une maçonnerie faite de quatre briques reliées avec du ciment, dont la face intérieure est aussi enduite de ciment. On recouvre également de cette matière la petite surface de bois qui se trouve au-dessus de la cathode, afin qu'elle ne soit pas touchée par le liquide

anodique. Le couvercle de la cellule se compose d'une série de plaques d'ardoises, qui reposent sur des barres transversales de même matière.

Les ardoises du couvercle sont traversées par des tubes de verre servant de supports aux anodes; celles-ci sont faites d'un alliage de platine-iridium et disposées de telle façon qu'elles offrent sous un volume minimum la plus large surface possible de contact avec le liquide : il faut donc que leur épaisseur soit très restreinte.

Dans certaines usines qui ont adopté ce procédé, on travaille avec une tension de 6,5 volts et une intensité de 1 000 ampères, l'énergie étant fournie par une chute d'eau.

Le renouvellement des cellules n'est utile qu'autant que les diaphragmes s'usent; quant aux cathodes, elles sont peu attaquées et il en est de même des récipients en acier qui sont presque indestructibles. L'hydrogène qui se dégage pendant l'opération électrolytique est évacué en partie dans l'air, le reste étant utilisé comme gaz de chauffage pour le travail du platine. Le chlore produit sert principalement à la fabrication du chlorure de chaux ainsi que pour la préparation des chlorates.

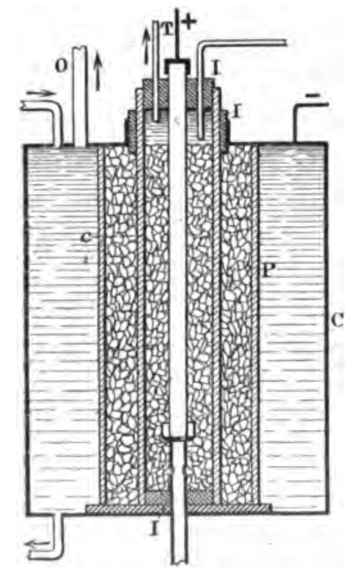


Fig. 76. — Appareil de la « Roberts Chemical C° » pour la préparation électrolytique de la potasse caustique.

Procédé Roberts. — Le procédé Roberts, qui est actuellement exploité par « The Roberts Chemical C° », près des chutes du Niagara, sert à la préparation de la potasse caustique et de l'acide chlorhydrique par l'électrolyse du chlorure de potassium en dissolution.

L'électrolyseur employé se compose essentiellement (fig. 76) d'un cylindre en tôle hermétiquement fermé C qui reçoit une lessive faible de potasse. Sa surface interne constitue la cathode. Il contient intérieurement un cylindre de même hauteur mais plus étroit *c*, en porcelaine poreuse imprégnée de

silice gélatineuse et entièrement rempli de grains d'un charbon peu conducteur; ceux-ci, fortement serrés par les bouchons isolants I qui ferment les extrémités, maintiennent suivant l'axe l'anode constituée par un bâton de charbon conducteur T. Afin d'éviter l'attaque de la silice par la potasse, un manchon P, en porcelaine poreuse ordinaire, entoure ce cylindre, et, dans l'espace annulaire qui l'en sépare, sont glissés des fragments de porcelaine destinés à empêcher les mouvements de convexion du liquide.

A l'aide de tubes convenablement disposés, on peut faire circuler dans le cylindre de tôle la potasse caustique et dans le cylindre poreux, du chlorure de potassium saturé. Ces solutions passent successivement dans une série de ces appareils; d'autres tubes recueillent l'hydrogène dégagé en O ainsi que le chlore libéré à l'anode, et ces gaz se recombinent ensuite, dans un brûleur spécial, pour former de l'acide chlorhydrique que l'on condense dans l'eau d'un appareil d'absorption.

L'ensemble de ces réactions successives peut s'exprimer par les formules suivantes :

$$KCl = Cl + K$$
$$K + H^2O = KOH + H$$
$$Cl + H = ClH,$$

c'est-à-dire que la décomposition électrolytique du chlorure de potassium donne du chlore et du potassium; le potassium au contact de l'eau forme de la potasse caustique avec dégagement d'hydrogène, tandis que celui-ci en se combinant avec le chlore de la première réaction, donne de l'acide chlorhydrique, ainsi que nous venons de le voir.

Appareils Hulin à électrodes filtrantes. — On donne le nom d'électrodes filtrantes à des électrodes poreuses qui peuvent à la fois conduire le courant électrique et agir comme filtres; elles sont généralement constituées par un charbon poreux ou un métal spongieux maintenu à l'aide d'un treillis métallique. L'électrolyte est d'un côté en contact avec les électrodes, de sorte que les ions qui prennent naissance de ce côté passent pour ainsi dire immédiatement de l'autre côté de celles-ci, où ils se rassemblent et peuvent être facilement évacués.

L'appareil représenté par la figure 77 est une application de ce système. Il se compose d'un vase rectangulaire *a* en matière isolante, divisé en trois compartiments *x*, *y*, *z*, à l'aide de deux plaques de charbon poreux conducteur *b* et *c*. Les deux compartiments extérieurs *y* et *z* sont munis à leur partie inférieure d'ouvertures *e* par lesquelles les ions peuvent s'écouler dans les récipients *g* et *h*. Le compartiment moyen est alimenté par le vase *f*, qui y maintient constant le niveau du liquide, afin de rendre plus régulière l'opération électrolytique.

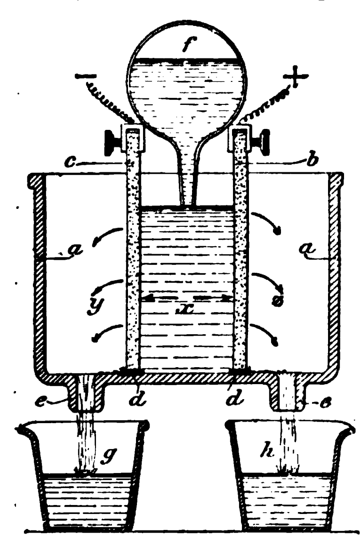


Fig. 77. — Appareil à électrodes filtrantes.

Malgré cette disposition pratique en apparence, cet appareil se heurte à de graves difficultés qui semblent ne pas pouvoir l'utiliser industriellement. En effet, abstraction faite du peu de résistance au chlore mis en liberté que présentent toutes les matières susceptibles d'être employées comme électrodes filtrantes, on devrait ne faire arriver l'électrolyte qu'avec une extrême lenteur pour obtenir de bons résultats quant à la pureté des produits qui prennent naissance; mais alors, avec une faible vitesse, les gaz qui se dégagent agitent le liquide et empêchent la séparation des ions que l'on s'efforce au contraire de produire.

Une modification de cet appareil, due également à M. Hulin, est représentée par la figure 78. L'appareil se compose d'une cuve semblable à la précédente, mais ici l'électrode positive A plonge entièrement dans l'électrolyte et l'électrode négative seule n'est qu'en partie en contact avec celui-ci. Les produits à électrolyser, le chlorure de sodium par exemple, arrivent dans l'appareil par une ouverture ménagée à sa partie supérieure et de là, tombent en X où ils sont soumis à l'action du courant électrique traversant l'appareil. L'électrode filtrante *c* est, sur une partie de sa hauteur, en *k*, recouverte d'une substance imperméable et iso-

lante qui s'oppose au passage du liquide en cet endroit et qui, par suite, entraîne une différence de pression entre les deux parties du liquide, celle qui est à électrolyser et celle qui a déjà été dissociée. Cette dernière est alors reçue dans un compartiment contigu *y* disposé à cet effet, d'où elle peut s'échapper au dehors par une ouverture *e*.

Les couches liquides de sel dissous avancent successivement vers la cathode *c* ; au contact immédiat de celle-ci, ce n'est plus

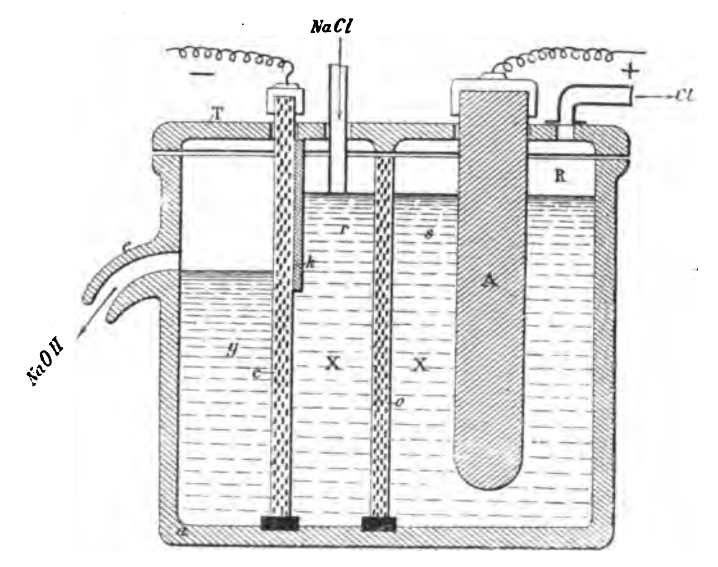


Fig. 78. — Appareil Hulin.

du chlorure de sodium qui existe, mais une couche infiniment mince de soude caustique, et c'est cette couche, incessamment renouvelée, qui est absorbée sans interruption par la matière poreuse, sous l'influence de la poussée hydrostatique qui s'exerce au-dessus d'elle. Il n'y a donc pas d'accumulation de soude dans le circuit électrolytique : l'électrolyte transformé et évacué est constamment renouvelé et le niveau se maintient de lui-même constant par une alimentation appropriée.

Electrolyseur Hargreaves-Bird. — Cet appareil repose également sur l'emploi des cathodes-diaphragmes ; les cathodes ne sont pas baignées par le liquide cathodique, tandis que les diaphragmes,

appliqués immédiatement contre les cathodes sont, de l'autre côté, en contact avec le liquide anodique. La partie cathodique du diaphragme-cathode est continuellement léchée par un courant de vapeur d'eau et d'acide carbonique ou de vapeur d'eau seule, et la solution en résultant s'écoule immédiatement. La soude ou le carbonate qui prennent ainsi naissance se trouvent donc de suite soustraits aux réactions secondaires.

La cathode-diaphragme, qui constitue la partie essentielle du procédé, possède la propriété d'être presque imperméable à la solution salée, tout en possédant une résistance électrique excessivement faible. La partie diaphragme est, pour cette raison, composée de deux couches : l'une en matière relativement dure et dense, et l'autre en matière poreuse ou spongieuse. La première constitue une couche aussi mince que possible, en raison de sa grande résistance au courant ; elle est en contact avec la cathode, formée d'une toile métallique ou d'une lame perforée. On donne à la toile métallique une plus grande surface de contact en la laminant légèrement pour aplatir les aspérités au croisement des fils.

Pour construire cet ensemble, on dispose la cathode sur un châssis convenable, en tendant la toile métallique, que l'on recouvre d'une substance poreuse, telle qu'une feuille de papier 2, (fig. 79) ou à défaut, d'une mince couche d'argile, de façon à empêcher la couche de ciment que l'on mettra ensuite, d'empâter

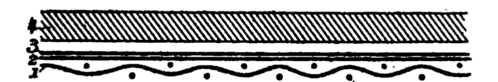


Fig. 79. — Cathode-diaphragme de l'électrolyseur à chlore Hargreaves-Bird.

l'électrode. La couche de ciment 3 est étalée d'une manière uniforme et recouverte d'une couche épaisse d'un mélange d'amiante et de chaux que l'on imprègne d'une solution de silicate de sodium. La couche 2 ne doit pas subsister dans le diaphragme en fonctionnement ; il y a alors entre la couche de ciment et la toile métallique un espace capillaire, rempli de liquide.

Un des électrolyseurs les plus employés se compose d'un cadre en matière isolante et inattaquable au chlore et aux alcalis, dans

lequel sont fixées les anodes. De chaque côté du cadre et formant la cellule, viennent s'appliquer des cathodes-diaphragmes serrées entre des plaques de fonte, formant extérieurement aux cathodes un espace clos, dans lequel se fait l'injection d'acide carbonique et de vapeur d'eau à l'aide d'un tube ménagé à cet effet. Le carbonate de soude formé s'écoule par un orifice spécial; quant à l'électrolyte, il circule dans la partie centrale du système et rentre en circulation jusqu'à ce qu'il soit presque complètement épuisé. Le chlore produit s'échappe avec cette solution et s'en sépare ensuite dans un appareil spécial, d'où il est dirigé soit dans les appareils d'absorption, soit dans les appareils de compression, en vue de la fabrication du chlore liquide.

L'anode est constituée par un support en matière non conductrice renfermant le corps conducteur, contre lequel sont pressés, au moyen de tiges à écrous et par l'intermédiaire de cylindres creux en charbon, des morceaux de charbon de cornue. Le garnissage de l'écrou est rempli d'une matière isolante ; de même, les morceaux et les cylindres de charbon sont séparés du support par des pièces en matière non conductrice. L'intérieur du support est également rempli d'un corps isolant liquide tel que de l'huile, par exemple.

Appareil Outhenin-Chalandre. — L'appareil électrolyseur de la Société Outhenin-Chalandre et C[ie], se compose (fig. 80 à 83) d'un bac renfermant un récipient intérieur, l'appareil proprement dit, dans lequel sont placées les anodes et les cathodes, ces dernières étant constituées par du fer. Ce récipient consiste en une caisse étanche dont les parois sont assemblées à l'aide de boulons métalliques *b*. Les deux plaques latérales A et B sont munies de trous *o* et *o'* (fig. 83) et de rainures *r*; ces dernières sont destinées à recevoir les parois C et D et le fond F. Les plaques A et B peuvent aussi être consolidées dans la partie supérieure à l'aide d'entretoises tubulaires T, par lesquelles passent des tiges filetées *b''* munies d'écrous. L'axe des ouvertures *o* et *o'* est un peu incliné sur l'horizontale ; ces ouvertures reçoivent les diaphragmes formés de tubes en porcelaine poreuse P, à section ronde ou ovale et ouverts aux deux extrémités.

Les anodes J sont placées chacune entre deux séries de tubes poreux et elles se composent de baguettes ou de plaques, dont les extrémités supérieures sont noyées dans une pièce en plomb U. Le courant arrive aux anodes à l'aide de tiges en cuivre filetées t qui pénètrent à une certaine profondeur dans la pièce de plomb U et traversent le couvercle G. On peut aussi disposer

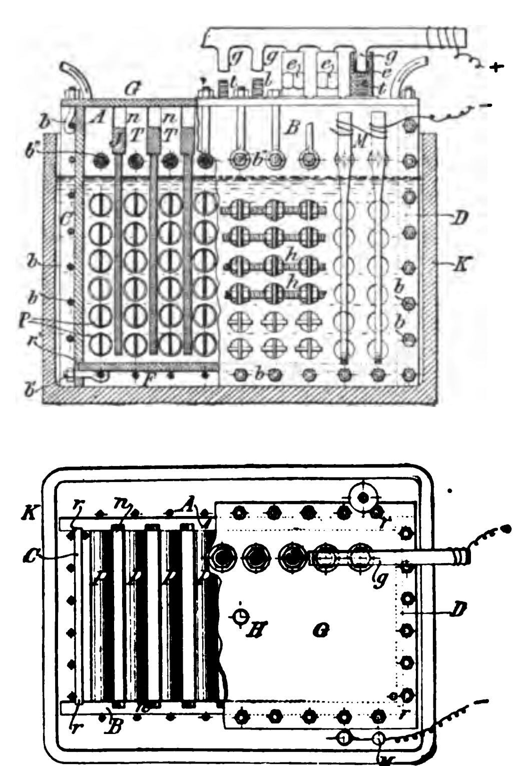


Fig. 80 et 81. — Electrolyseur Outhenin-Chalandre (coupe longitudinale et vue supérieure de l'appareil).

les choses de telle sorte que les cathodes d'une série horizontale ou d'une série verticale soient faites d'une seule pièce, de façon que par leur extrémité traversant la plaque B, elles soient reliées par une pièce, dont l'extrémité M, faisant saillie au-dessus du liquide, est mise en communication avec le pôle correspondant de la machine fournissant le courant électrique.

Pour électrolyser du chorure de sodium à l'aide de cet appareil,

on opère de la manière suivante : la caisse K et le bac contenant les anodes sont remplis jusqu'à la même hauteur d'une solution saturée de sel, en quantité suffisante pour couvrir les diaphragmes tubulaires, sans que cependant la tête des anodes en charbon soit noyée dans le liquide. La caisse K est remplie d'eau ordinaire rendue conductrice par un peu de carbonate sodique. En fermant alors le circuit, la décomposition du sel commence aussitôt : aux cathodes, il se dégage de l'hydrogène, en même temps qu'il se forme de la soude caustique. Lorsque la solution de soude a atteint le degré désiré, on l'évacue par le tuyau x et l'on fait arriver par Q de l'eau ordinaire. La position inclinée du diaphragme facilite le dégagement de l'hydrogène, qui a lieu presque exclusivement du côté de la plaque A.

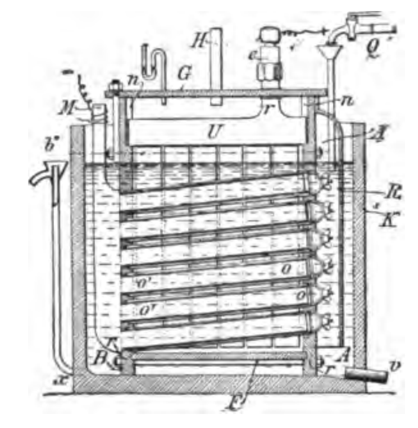


Fig. 82. — Electrolyseur Outhenin-Chalandre (coupe transversale)

Pour recueillir ce gaz, si cela est nécessaire, on a fixé sur la plaque A une cloison R qui plonge dans le liquide et qui monte

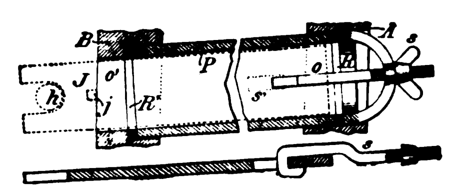


Fig. 83. — Disposition des tubes dans l'électrolyseur Outhenin-Chalandre.

jusqu'au-dessus de tous les orifices o. Cette cloison forme en quelque sorte avec la plaque A une chambre de laquelle le gaz peut être éliminé d'une manière quelconque. Le chlore se dégage aux anodes, et de là, il est conduit aux appareils à absorption. Afin d'assurer un bon fonctionnement de l'appareil, on doit veiller aussi à ce que le niveau du liquide reste à peu près constant dans l'électrolyseur.

Procédé des cloches. — Le procédé des cloches qui est employé, paraît-il, avec succès dans la fabrique de produits chimiques Elektron, en Allemagne, consiste, comme son nom l'indique, à disposer l'anode *a* (fig. 84), constituée par des baguettes de charbon, à l'intérieur d'une cloche *b* dont le bord inférieur est à une certaine distance au-dessous de *a*. Des plaques de fer *c* formant cathodes sont disposées de chaque côté de la cloche. Dans l'intervalle *d* qui se trouve entre *a* et le bord inférieur de la cloche, il se forme pendant l'opération électrolytique une couche de liquide, de telle façon que le liquide anodique saturé de chlore arrive à se trouver au-dessus du liquide cathodique. L'électrolyte est amené dans la cloche d'une façon continue ou à courts intervalles, au moyen du tube *e*.

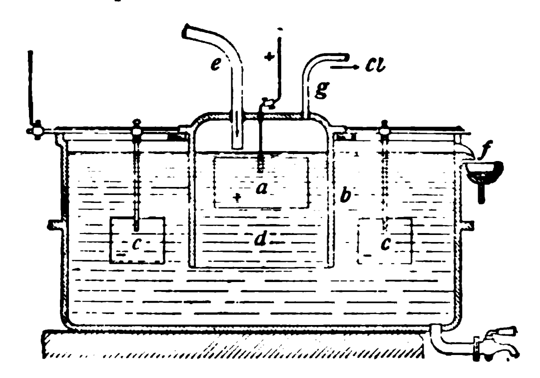


Fig. 84. — Electrolyseur à cloche.

Tandis que dans les anciens procédés, le mélange des liquides anodique et cathodique devait être évité par l'introduction entre ces derniers d'une couche d'électrolyte frais, dans la présente méthode, le liquide est toujours maintenu au même degré de concentration par l'introduction de l'électrolyte en haut du compartiment des anodes, tandis que le liquide frais se mélange avec le liquide. Le gaz mis en liberté favorise en outre le mélange des solutions.

La solution alcaline qui résulte de l'électrolyse du chlorure sort du compartiment cathodique par un trop-plein *f*, avec la vitesse de l'électrolyte qui est introduit dans l'appareil pendant l'opération. Le chlore dégagé sort par l'ouverture *g* et l'hydrogène formé à la cathode se dégage dans l'atmosphère.

On a modifié ce dispositif de différentes façons, par exemple en fermant l'ouverture de la cloche au moyen d'un diaphragme, qui doit alors être suffisamment perméable au courant électrique et aux liquides.

Dans ces appareils, le rendement s'élève jusqu'à 85 ou 90 p. 100 de ce que prévoit la théorie et, d'après une communication concernant les résultats obtenus dans la pratique, l'électrolyse des chlorures alcalins à l'aide de ce procédé s'opérerait dans des conditions beaucoup plus avantageuses que dans ceux qui possèdent des appareils à diaphragmes.

Préparation électrolytique du chlore et des alcalis avec l'emploi d'une cathode de mercure. — Appareil Rhodin. — Le prin-

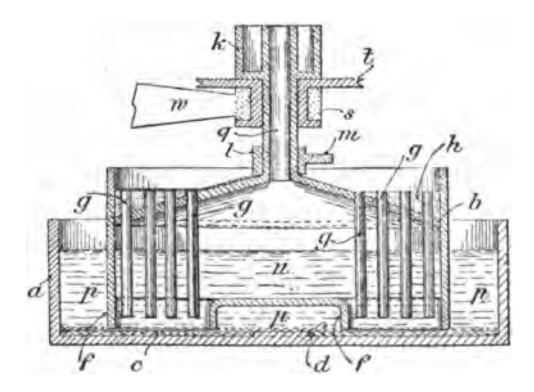


Fig. 85. — Electrolyseur Rhodin.

cipe des réactions dans les électrolyseurs Rhodin, quelles que soient les modifications apportées à leur construction, est la décomposition du sel marin entre des électrodes de graphite *g* (fig. 85) et une couche de mercure *d* comme cathode, répandue au fond d'une grande cuve en fer; les anodes sont comprises dans un vase en forme de cloche *b* qui condense et dégage au dehors le chlore produit, tandis que le mercure chargé de sodium, s'échappe sous les bords de la cloche et passe dans un espace extérieur où il se trouve en contact avec de l'eau; c'est là qu'il perd son sodium en produisant de la soude caustique NaOH.

A l'aide d'un dispositif mécanique *tq* soigneusement aménagé, on communique à la cloche un mouvement de rotation, en même

temps qu'on provoque un flux et reflux continuel de la solution saline dans l'intérieur de l'appareil et une continuelle ou intermittente alimentation d'eau à l'extérieur de la cloche. Les anodes *g* sont fixées dans des ouvertures par un joint de ciment et elles sont en connexion électrique avec des barres de cuivre, qui reçoivent le courant par l'intermédiaire d'un balai métallique *m*, à cause de la rotation de la cuve. Celle-ci est partiellement remplie d'une solution de sel marin, renouvelée continuellement par un canal d'entrée et un canal de sortie passant à travers le fond de la cuve. La solution fraîche est directement amenée dans le champ de décomposition, entre les deux électrodes, c'est-à-dire entre le charbon et le mercure. A l'extérieur de la cloche, se trouve une couche d'eau *p* sur le mercure, qui agit sur l'amalgame et qui produit de la soude caustique avec dégagement d'hydrogène.

Les inventeurs conseillent de chauffer la cuve jusqu'à une température voisine du point d'évaporation des solutions, cela pour avoir une solution de sel marin plus concentrée et aussi pour augmenter l'attaque de l'amalgame et diminuer la résistance de l'appareil : cette prévision est cependant erronée, étant donné qu'au-dessus de 75°, il se forme du chlorate en grande quantité, que les anodes sont rapidement détruites et qu'il y a même beaucoup de chances d'explosion à cause du mélange de chlore et d'oxygène qui prend naissance. Le fait réel est que le passage de 900 ampères, par exemple, dans un appareil ayant environ 1 mètre de hauteur, chauffe le liquide plus qu'il ne convient, en raison de sa propre résistance, et qu'il serait plutôt préférable de refroidir l'électrolyseur que de le chauffer.

La différence de potentiel théorique nécessaire à la décomposition d'une solution saturée de sel marin, pour former du sodium et dégager du chlore est de 4,22 volts environ ; toutefois l'absorption du sodium par le mercure et la formation d'amalgame dégage une quantité considérable d'énergie qui diminue le voltage théorique de 0,89 volt environ. Le voltage nécessaire pour la décomposition électrolytique du sel en solution concentrée est donc finalement de 3,33 volts. En pratique, on se sert d'un courant de 900 ampères sous 5 volts, dont 1,67 volt est nécessaire pour

vaincre la résistance chimique de l'appareil et représente l'énergie électrique convertie en chaleur pendant l'opération.

Procédé Castner-Kellner. — Le procédé Castner-Kellner, qui est exploité par un grand nombre de sociétés chimiques et particulièrement par la « Castner electrolytic Alkali Co », consiste à électrolyser, au-dessous de 50°, une solution concentrée de sel marin, en employant, comme dans l'appareil précédent, une électrode intermédiaire en mercure. Celle-ci est placée en cathode, dans une première partie de l'appareil contenant le sel, et elle amalgame le sodium libéré par le courant à sa surface, tandis que le chlore se dégage à l'anode ; dans une seconde partie de l'appareil, cet amalgame est disposé en anode au contact d'une certaine quantité d'eau pure et il lui cède son sodium sous forme de soude, pendant que l'hydrogène se sépare à la cathode.

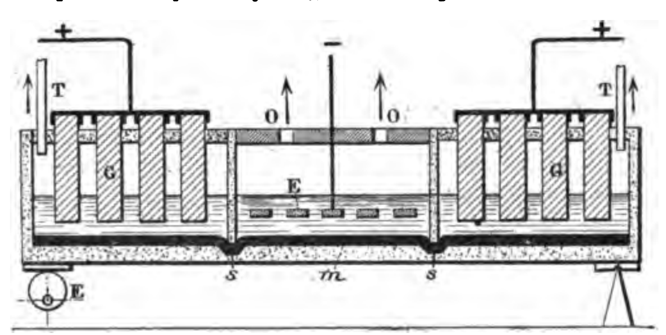


Fig. 86. — Electrolyseur Castner-Kellner.

Théoriquement, ces deux opérations nécessitent la même quantité d'électricité ; mais à cause du rendement plus faible de la première, il ne faut admettre, pour effectuer la seconde, que 90 p. 100 seulement du courant total traversant l'électrolyseur, sinon le mercure est attaqué.

L'appareil employé généralement se compose (fig. 86) d'une caisse à trois compartiments, entièrement construite en plaques d'ardoise jointes avec un lut de caoutchouc ; elle possède environ 1,40 m. de côté et 15 centimètres de hauteur. Elle peut contenir environ 45 kilogrammes de mercure et 100 litres de solution salée. Les cloisons intermédiaires ne joignent pas le fond, mais laissent

au contraire au-dessus de celui-ci un vide de 15 centimètres augmenté par une rainure *s* creusée en regard, ce qui permet au mercure de circuler plus facilement d'un côté à l'autre. Le mercure forme une couche *m* s'étendant sur le fond en une épaisseur de 2 millimètres environ.

La solution de sel marin est placée dans les compartiments extrêmes où plongent les anodes C au nombre de 12 et de là circule dans la série des appareils au moyen d'une pompe en grès; elle repasse sur du sel neuf lorsqu'elle est trop appauvrie. Les anodes sont constituées par des blocs allongés de graphite ayant à peu près la section d'un rail; la tête de chaque anode repose au-dessus du couvercle et un lut très soigné au ciment rend leur assemblage complètement étanche. Le chlore est évacué de l'appareil à l'aide de tubes en plomb T et conduit par une canalisation de même métal à un aspirateur et aux chambres d'absorption; l'hydrogène se dégage par les ouvertures O.

Le compartiment central, qui contient la cathode, reçoit de l'eau pure. La cathode E est formée d'une grille de fer suspendue horizontalement à 2 centimètres du fond de l'appareil ; les barreaux, qui sont de forme carrée, mesurent près de 2,5 cm. d'épaisseur et laissent entre eux des vides de 1,5 cm. : l'amalgame s'y décompose sous l'influence du courant en donnant de la soude caustique, et lorsque la lessive alcaline qui s'y forme a atteint 31° B., on l'en extrait et on la concentre dans des chaudières en fer.

On met le mercure en mouvement en élevant et abaissant une fois par minute, à l'aide d'un excentrique E, l'une des extrémités de la caisse, l'autre reposant sur un pivot fixe. Le mercure passe ainsi successivement dans les trois parties de l'appareil, amalgame le sodium aux extrémités de sa course et cède ce métal alcalin à l'eau en traversant la chambre centrale. Dans les appareils les plus récents, on a placé le pivot au centre de la caisse : de cette façon, son mouvement est plus facile à régler et il s'effectue avec une très petite dépense de travail.

Chaque électrolyseur absorbe environ 630 ampères sous 4,3 volts, les densités de courant admises étant de 9 ampères par décimètre carré de cathode mercurielle et de 12 ampères à l'anode. Avec

540 électrolyseurs disposés en dix séries de 54 éléments, donnant un rendement de 90 p. 100 en quantité, l'usine de la « Castner electrolytic Alkali Co » livre journellement 85 tonnes de chlorure de chaux à 36 p. 100 de chlore et 34 tonnes de soude à 98 p. 100.

Appareils de Störmer. — On doit à Störmer, plusieurs appareils servant à préparer le chlore et la soude électrolytiquement : la couche de mercure superficielle riche en amalgame n'est pas éloignée du champ de l'électrolyte par les procédés indiqués précédemment, mais une mince couche d'amalgame *riche* doit être maintenue en repos à la surface, tandis que la masse principale du mercure *pauvre* en amalgame est mise en mouvement. Dans des appareils assez récents, les fines bulles de chlore se rassemblent sous l'influence de l'attraction de grandes surfaces gazeuses et de leur contact répété avec celles-ci ; on les laisse se dégager de l'appareil sous forme de grosses bulles, de sorte qu'on peut arriver à un bon rendement en alcali.

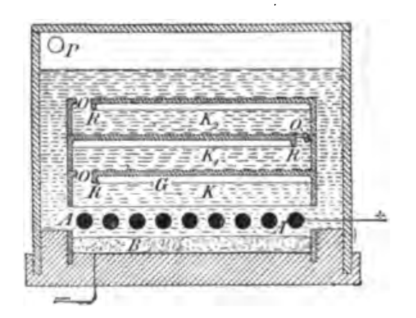


Fig. 87. — Appareil de Störmer pour l'électrolyse des solutions salées.

L'appareil représenté par la figure 87 se compose d'un récipient dans lequel sont disposées l'anode A et la cathode B, cette dernière étant constituée par du mercure. Au-dessus de l'anode sont disposées les unes au-dessus des autres plusieurs boîtes plates K, K_1, K_2, qui communiquent entre elles au moyen d'ouvertures O ménagées alternativement à droite et à gauche et offrant sur un de leurs angles un rebord R dirigé par en bas.

Les fines bulles de gaz se dégagent au pôle supérieur et se rassemblent immédiatement en partie en G, au-dessous du couvercle de la première boîte K, tandis que ce qui n'est pas séparé ici passe par l'ouverture O, au-dessous du couvercle de la seconde boîte K_1, où se produit un rassemblement des bulles gazeuses comme dans la boîte précédente K. Ceci se passe également pour les dernières portions restantes de gaz, de telle sorte que l'ensemble des bulles

gazeuses sort de l'appareil par l'ouverture P, sans pouvoir disséminer alors le liquide ni l'agiter.

Appareil électrolyseur Peyrusson. — Cet appareil, représenté par la figure 88, n'a pas été spécialement imaginé en vue de l'électrolyse du chlorure de sodium, mais il convient très bien à cette opération et sa description peut trouver en conséquence une place ici. Il est principalement caractérisé par la forme hélicoïdale des électrodes; l'électrode intérieure *a* est formée d'une hélice à lames larges et rapprochées, enroulée autour d'une tige centrale de telle sorte que l'électrolyte qui arrive à la partie supérieure de l'appareil par le robinet *k* est obligé de parcourir toutes les spires de cette hélice en subissant complètement et avantageusement l'action du courant électrique. Une prise du courant *b* est disposée à l'intérieur d'un vase poreux qui peut, à sa partie inférieure, communiquer avec un robinet *d* servant à l'écoulement de l'électrolyte. L'électrode extérieure *e* est également constituée par une hélice ayant un vide central dans lequel s'ajuste le vase poreux destiné à recevoir l'électrode interne.

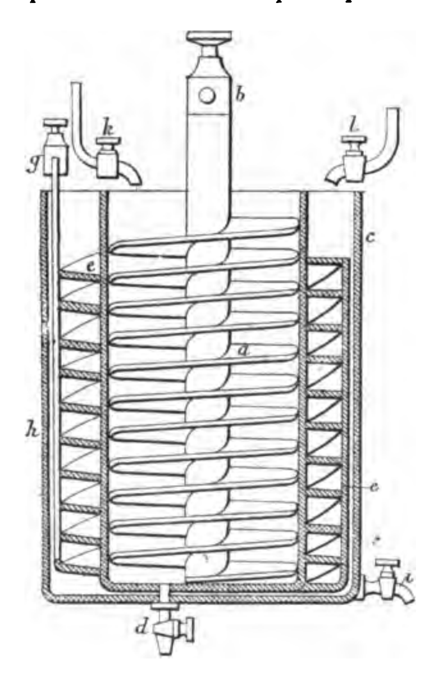


Fig. 88. — Electrolyseur Peyrusson.

Pour faire fonctionner cet électrolyseur, on commence par ouvrir les robinets *k* et *l* qui correspondent à des réservoirs d'alimentation : de cette façon, les solutions à électrolyser arrivent dans l'appareil, le traversent en suivant les spires des électrodes et s'écoulent à la partie inférieure par les robinets *d* et *i*. L'électrolyte se trouve tout naturellement mis à l'abri du contact de l'air et, malgré le vase poreux, la résistance électrique de l'ensemble

est très faible, d'abord à cause de la grande surface des électrodes sous un faible volume, et ensuite à cause de l'agitation continue de toutes les parties de l'électrolyte, cette agitation étant du reste simplement produite par le fait de l'écoulement du liquide.

On peut ainsi obtenir très facilement une solution de soude caustique par ce procédé ; le sel marin finit toujours par s'en séparer pendant la concentration, tandis que le chlore qui se dégage à l'anode *b* peut être employé à toutes sortes d'usages ; en particulier, lorsqu'on utilise ces deux substances, soude et chlore, pour le blanchiment du papier ou des cotonnades, il est très avantageux de les préparer par ce procédé, les eaux résiduelles pouvant revenir un certain nombre de fois dans l'électrolyseur sans en compliquer la marche, et la dépense se bornant presque uniquement à la fourniture de l'énergie électrique.

Appareil de la fabrique de produits chimiques « Electron ». — La fabrique de produits chimiques *Electron* a construit un appa-

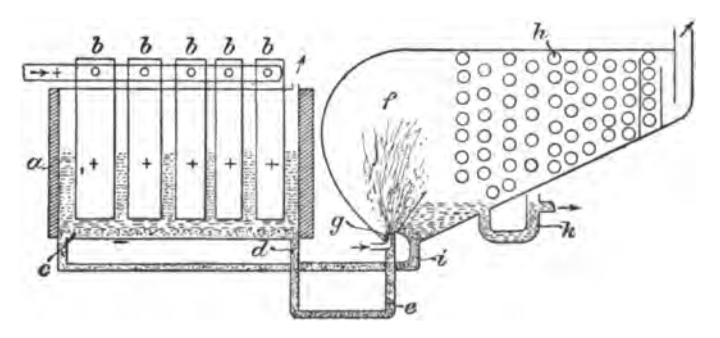


Fig. 89. — Appareil de la fabrique de produits chimiques « Electron ».

reil qui permet de séparer le mercure de l'amalgame alcalin d'une façon très pratique, et qui est représenté par la figure 89. L'amalgame, après avoir été obtenu par l'électrolyse du chlorure avec cathode de mercure, est finement pulvérisé puis mis en contact avec le liquide chargé de le décomposer.

L'appareil comprend un vase à électrolyse *a*, dans lesquel plongent les anodes *b*, *c* étant la cathode de mercure ; celle-ci communique au moyen du tube *de* avec le récipient *f* et, dans l'extrémité du tube *e*, débouche une buse à vapeur ou à air *g* qui pulvé-

rise en *f* l'amalgame qui passe de *a* en *f*. Les produits de la réaction, condensés par les tubes réfrigérants *h*, se rassemblent dans le récipient *f*. Le mercure qui se trouve au-dessous retourne par le tube *i* dans le vase d'électrolyse *a*, pendant que l'alcali caustique coule dans le récipient collecteur *k*; si l'on emploie de l'air sec, il est retiré périodiquement, sous forme d'oxyde, du récipient où s'effectue l'opération.

Cet appareil permet du reste d'effectuer un travail continu : il suffit d'alimenter l'électrolyseur de solution alcaline au fur et à mesure qu'une partie de celle-ci se décompose pour donner de l'alcali caustique.

Appareils Solvay. — Dans les procédés de Solvay et C[ie], l'appareil est disposé de telle façon que la surface du mercure occupe

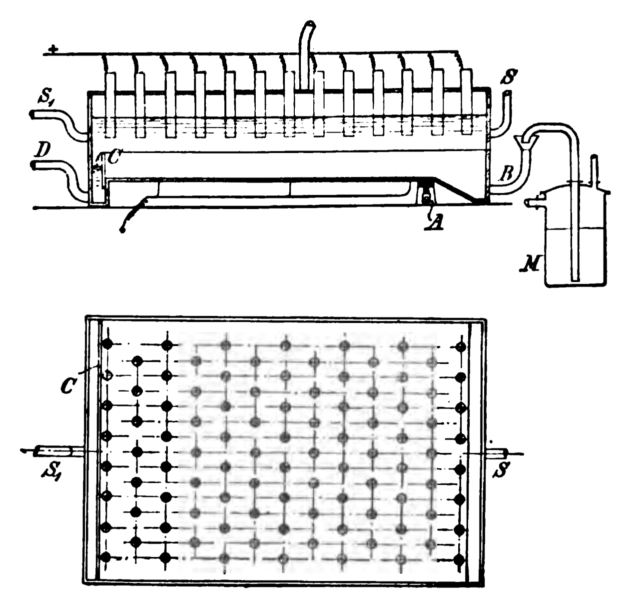


Fig. 90 et 91. — Appareil Solvay (coupe longitudinale et vue en dessus).

une position horizontale et que l'amalgame puisse s'écouler à l'une des extrémités de l'appareil par un trop-plein disposé à peu près à la hauteur du niveau du mercure ; la rentrée a lieu à l'extrémité opposée, dans une sorte de cavité qui tient lieu en même temps de réservoir.

Comme on le voit par les figures 90 et 91, l'appareil se compose d'un vase rectangulaire de dimensions quelconques, dans lequel la rentrée du mercure régénéré s'effectue en B. L'amalgame s'écoule par le trop-plein C, puis il se rend par le tube ascendant D dans l'appareil à décomposition.

Dans le but d'empêcher la régénération secondaire de chlorure alcalin aux dépens du chlore entré en dissolution dans l'électrolyte et celle du métal devenu libre à la cathode, Solvay et C[ie] séparent le liquide anodique de la cathode par une solution concentrée de l'électrolyte, qui agit en quelque sorte comme diaphragme et empêche le chlore d'arriver au contact du métal alcalin. Il y a donc au-dessus du mercure une couche de liquide saturé de sel et se trouvant par suite au maximum de densité. Ce liquide est surnagé par une couche beaucoup plus pauvre en sel et par conséquent d'un poids spécifique plus faible. C'est dans cette couche que plongent les anodes. Comme pendant l'électrolyse, il ne se dégage pas de gaz sur le mercure, les deux couches demeurent facilement isolées l'une de l'autre au cours de l'opération.

Le chlore ne passe pas non plus dans la solution concentrée, à partir du liquide supérieur saturé de ce gaz, et par suite de cela, la régénération du chlorure alcalin reste impossible et le courant est entièrement utilisé. Mais comme lors de l'électrolyse, la teneur en sel des deux solutions va toujours en diminuant, on doit prendre soin de les enrichir d'une façon ininterrompue.

Pour cela, on fait écouler les deux liquides continuellement, mais séparément, à une des extrémités de l'appareil, et après qu'ils ont été enrichis en sel, on les y fait rentrer par l'autre extrémité; l'alimentation de chacune des couches liquides est réglée de façon que la différence de densité qui doit exister entre elles reste toujours la même.

Comme on le voit par la figure 92 qui s'applique à ce procédé, les cloisons internes V_1 plongent jusqu'au-dessous du plan des anodes et les cloisons externes V jusqu'au-dessous des internes. Les espaces compris entre les cloisons V et les parois frontales du vase communiquent entre eux par une conduite R, dans laquelle sont intercalés : à une extrémité de E une pompe P et à l'autre extrémité un bac B rempli de sel marin. Les cloisons séparent ainsi

le contenu liquide du vase E en trois couches S, S_1 et S_2 dont les deux premières se trouvent en circulation continue ; l'arrivée du sel étant réglée de cette façon, elles se rechargent de sel en dehors du vase, de manière que S reçoive et conserve une densité plus grande que S_1, tandis que la couche S_2 reste au repos.

Applications industrielles du chlore et de la soude électrolytiques. — Le chlore est principalement utilisé comme décolorant et son application la plus importante consiste dans le blanchiment des toiles indiqué par Berthollet dès 1785. Ce chimiste employait le chlore à l'état de dissolution. On préfère aujourd'hui le chlorure

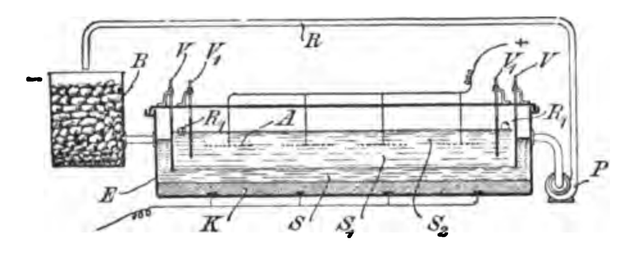


Fig. 92. — Appareil Solvay à circulation continue des liquides.

de chaux, corps facile à transporter et dégageant du chlore lorsqu'on le soumet à l'action de l'acide carbonique de l'air. On emploi le chlorure de chaux avec succès pour décolorer les chiffons destinés à former la pâte à papier, pour blanchir les vieilles gravures ou enlever les taches d'encre sur les livres.

Ce pouvoir décolorant du chlore est dû à l'action de ce corps sur l'hydrogène ; en effet, une dissolution de chlore décolore instantanément le tournesol, l'indigo et l'encre ordinaire ; mais on ne peut effacer complètement des caractères tracés à l'encre que si, après avoir fait agir le chlore, on les lave avec une dissolution étendue d'acide chlorhydrique, pour détruire l'oxyde de fer qui résiste à l'action du chlore.

Les usines qui s'occupent de la fabrication électrolytique du chlore et des alcalis sont extrêmement nombreuses et presque toutes, elles prennent comme matière première le sel marin ou chlorure de sodium, qui est d'un prix de revient très peu élevé et qui est relativement très pur. Parmi les données récentes à ce sujet, nous

signalerons les résultats obtenus par la fabrique d'appareils électriques de blanchissage de Pfronten, en Bavière. Avec un courant de 50 ampères sous 100 volts, l'appareil que la fabrique précitée offre au prix de 3 000 francs donne à l'heure 1 kilogramme de chlore en consommant 6 kilogrammes de sel. Dans le chlorure de chaux, le chlore représentant environ un tiers du poids total, un poids double de sel suffit pour remplacer une quantité déterminée de chlorure de chaux. Les électrodes sont en platine-iridium et la solution est soumise sous forme de minces filets liquides à l'action du courant électrique; grâce à cette circonstance, on atteint, paraît-il, un degré d'électrolyse particulièrement élevé, ainsi qu'un effet utile considérable.

D'après M. H. Gall, on peut admettre que de tous les appareils actuellement mis en fonctionnement, il se dégage ce résultat économique que la fabrication de la soude et du chlore à l'aide du courant électrique est plus avantageuse que la fabrication par les anciens procédés Leblanc et Solvay, surtout lorsque l'énergie électrique est produite par des chutes d'eau. Les rendements correspondent, en moyenne, à une production de 1 260 grammes de soude caustique et 1 325 grammes de chlore, soit 400 litres par heure, avec un courant de 1 000 ampères, sous une différence de potentiel de 5 volts au maximum, ce qui représente une dépense de 5,5 chevaux par kilogramme de soude produite en une heure.

On croirait donc volontiers, d'après cela, que l'industrie de la soude et du chlore électrolytiques doive se développer beaucoup. Mais si l'on remarque que le principal emploi pratique du chlore est de se combiner à la chaux pour former l'hypochlorite de chaux, on voit qu'à la production d'une tonne de soude correspond la fabrication de plus de deux tonnes d'hypochlorite de chaux. L'emploi de la soude est pour ainsi dire illimité, car il s'en consomme en France environ 180 000 tonnes par an, mais l'hypochlorite de chaux ne peut prévoir de débouchés aussi importants, car il n'est guère employé que pour le blanchiment de la pâte à papier et la désinfection des édifices insalubres : il ne s'en consomme que 20 000 tonnes environ par an en France. Dans ces conditions, une seule usine électrolytique produisant de 8 à 10 000 tonnes de soude, ce qui est très peu,

trouverait à peine, à elle seule, le moyen d'écouler tout son chlore.

Il est vrai qu'on a cherché et qu'on cherche encore actuellement d'autres applications du chlore ; un nouveau produit semble devoir en absorber beaucoup : c'est le tétrachlorure de carbone, corps liquide contenant 92 p. 100 de chlore, d'odeur agréable et possédant, comme la benzine, les essences et le sulfure de carbone, la propriété de dissoudre les corps gras, mais avec ce grand avantage de n'être pas inflammable et de ne pas former avec l'air des mélanges détonants. On pourra donc s'en servir, à la place des corps précédents, dans une foule d'applications.

Nous n'avons pas parlé, dans les pages précédentes, des procédés employés pour préparer la soude ou la potasse à l'aide de l'électrolyse des chlorures alcalins fondus ; à ces procédés se rattachent en particulier les appareils de Hulin, de Vautin et de Acker. Comme ils permettent de recueillir également le sodium ou le potassium à l'état métallique, nous avons placé leur description à côté de celle des électrolyseurs qui permettent de préparer ces métaux par l'électrolyse en fusion ignée.

Fabrication électrolytique de l'hypochlorite de sodium. — L'hypochlorite de sodium, qui dérive de l'acide hypochlorique ClOH, possède des propriétés à peu près semblables à celles de l'hypochlorite de potassium, et comme la préparation de ce dernier est beaucoup plus coûteuse que celle du sel sodique, on prépare généralement le premier de préférence à l'hypochlorite de potassium. Leur principale propriété est d'être des décolorants énergiques qui, de même que les corps précédemment étudiés, agissent par le chlore qu'ils renferment dans leur solution, chlore combiné, bien entendu.

Les méthodes électrolytiques employées pour préparer l'hypochlorite de sodium sont basées sur la décomposition du chlorure de sodium, décomposition dans laquelle, contrairement à ce qui a lieu pour la préparation du chlore et de la soude caustique, une séparation des produits anodique et cathodique n'est pas indispensable. On a reconnu que généralement, dans la préparation électrolytique des hypochlorites, le rendement du courant baisse rapidement, lorsque la teneur de la solution en hypochlorite

diminue, parce qu'alors, il y a, à la cathode, accroissement de la réduction par l'hydrogène dégagé dans la seconde phase de l'opération. De même, une élévation de la température de la solution électrolysée entraîne une diminution du rendement en hypochlorite.

Le produit le plus employé dans la fabrication des liqueurs de blanchiment est le sel marin, corps bon marché et qui donne des solutions absolument neutres. Autrefois, on préconisait les chlorures de calcium et de magnésium et l'on attribuait aux solutions ainsi obtenues un pouvoir décolorant et désinfectant beaucoup plus considérable. En 1896, M. Lambert a montré qu'il n'en était rien au point de vue de la désinfection et que les hypochlorites électrolytiques avaient exactement les mêmes propriétés, à titre égal, que ceux obtenus par voie chimique.

Dans la plupart des usines de blanchiment, on se contente de préparer des hypochlorites avec une teneur de 5 à 6 grammes par litre, soit environ 2° chlorométriques. Dans ces conditions, on peut arriver à un rendement calculé, d'après la quantité d'électricité, de 60 à 80 p. 100; d'ailleurs ces solutions sont encore trop concentrées pour l'usage, puisque l'on emploie seulement des solutions titrant, suivant les matières à blanchir, 0°,2, 0°,3 et tout au plus 0°,5.

La préparation électrolytique des hypochlorites ne présente rien de spécial; mais, d'après ce que nous avons dit plus haut, elle doit être faite, de préférence, à la température ordinaire pour éviter la transformation de l'hypochlorite en chlorate. On aura donc soin de faire des circulations assez rapides de liquide, en refroidissant celui-ci au besoin dans des bacs spéciaux. Ajoutons à cela que la solution étendue que l'on obtient ne pouvant être commerciale, le produit est consommé sur place. C'est pour cette raison que la fabrication électrolytique des hypochlorites s'opère dans les usines qui ont besoin de cette substance : par exemple, dans celles qui s'occupent de la préparation de la pâte à papier, de la cellulose, de certaines étoffes de coton, lin, chanvre, etc. On a également construit des appareils qui permettent de préparer ces hypochlorites par celui-là même qui en a besoin, ce qui est toujours avantageux, au point de vue économique, surtout lors-

qu'il s'agit de les utiliser pour la désinfection des eaux industrielles, des eaux d'égouts, situées souvent à une certaine distance des usines génératrices capables de disposer d'une forte puissance.

Procédé et appareil Hermite. — Le procédé Hermite, qui a fait beaucoup parler de lui il y a une dizaine d'années, à cause de sa simplicité et de son très bon fonctionnement, est basé sur l'électrolyse de l'eau de mer ou d'un mélange convenable de chlorure de magnésium et de chlorure de sodium. M. Hermite a eu l'idée, connaissant les propriétés désinfectantes remarquables du chlore et de l'oxygène naissants, d'obtenir ces deux corps à l'état d'acide hypochloreux instable, par la décomposition du chlorure de magnésium $MgCl^2$ et de l'eau.

Pour ne pas décomposer le chlorure de sodium qui sert uniquement de conducteur à l'électricité, on a adopté une tension E plus grande que la somme des forces électromotrices des composés dissociables avant le chlorure de sodium et plus petite que cette somme augmentée de la force électromotrice de décomposition de ce dernier sel :

$$E = \Sigma e + ir.$$

On a été ainsi amené à adopter une tension de 6 volts pour 1 000 ampères d'intensité :

$$6 \text{ volts} = 4{,}78 \text{ volts} + 1000;$$

d'où :

$$r = \frac{1.22}{1\,000} = 0^{\omega},00122.$$

Cette résistance très faible est due à la présence du chlorure de sodium, ainsi qu'il vient d'être dit. Cette influence du chlorure de sodium a une grande influence au point de vue de la fabrication industrielle de l'hypochlorite, car elle diminue beaucoup la dépense d'énergie électrique requise pour décomposer le chlorure de magnésium.

Comme nous l'avons dit, le chlore Cl^2 du chlorure de magnésium et l'oxygène O de l'eau vont donc se combiner sur l'électrode positive et là, se dissoudre à l'état d'acide hypochloreux.

Le magnésium et l'hydrogène libérés séparément à la cathode se dégagent : le métal se transforme en hydrate de magnésie, tandis que l'hydrogène s'échappe.

On a les réactions suivantes :

$$MgCl^2 = \underset{-}{Mg} + \underset{+}{2Cl} ; \quad H^2O = \underset{-}{2H} + \underset{+}{O} ;$$

$$\underset{+}{2Cl} + \underset{+}{O} + H^2O = 2ClOH ; \quad \underset{-}{Mg} + O + H^2O = MgO^2H^2.$$

En pratique, on trouve qu'il faut 0,9 ampère-heure pour produire 1 gramme de chlore, malgré les pertes inévitables de ce gaz ; on compte généralement 1 ampère-heure, c'est-à-dire que la dépense par gramme de chlore est de 6 watts-heures, la décomposition se faisant sous 6 volts.

L'eau de mer ainsi électrolysée, c'est-à-dire contenant un hypochlorite, possède, ainsi qu'on l'a remarqué, des propriétés blanchissantes remarquables. Si l'on s'en sert, en particulier, pour y tremper des fils, fibres ou tissus, préalablement débarrassés de leur matière grasse, mais contenant encore des matières colorantes, l'oxygène provenant de l'acide hypochloreux oxyde la matière colorante et la transforme en acide carbonique. Le chlore reste combiné à l'hydrogène à l'état d'acide chlorhydrique qui, s'unissant à la magnésie, transforme cette dernière en chlorure de magnésium et en eau, d'après la réaction classique suivante :

$$MgO^2H^2 + 2HCl = MgCl^2 + 2H^2O.$$

Le chlorure de magnésium ainsi régénéré peut être soumis à une nouvelle décomposition, ce qui fait que la liqueur peut resservir presque indéfiniment. Au point de vue industriel et d'après l'inventeur, son principal avantage sur les autres bains de blanchiment serait le suivant : neutralité absolue et action blanchissante due à un hypochlorite parfait et non à un mélange contenant toujours un excès de base nuisible.

Comme on le voit par la figure 93, l'appareil Hermite se compose d'une cuve en fonte galvanisée G, présentant à sa partie inférieure un tube T perforé d'une multitude de petits trous par lesquels pénètre dans la cuve la solution à électrolyser. La partie

supérieure de la cuve présente un rebord R, formant canal d'évacuation, ce qui permet au liquide de circuler de bas en haut. Les

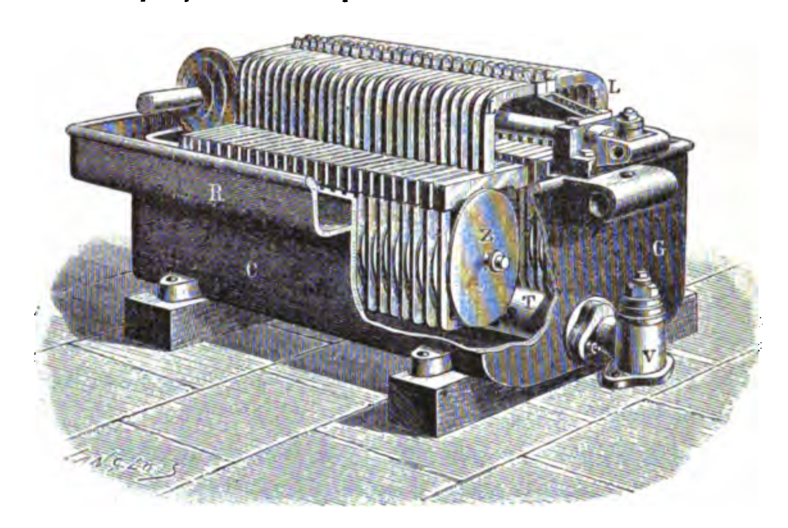


Fig. 93. — Appareil industriel Hermite.

cathodes sont constituées par des disques en zinc Z, montés sur deux arbres parallèles qui tournent avec une vitesse assez faible. Les anodes qui se trouvent placées entre chaque paire de cathode, ont leur surface active constituée par une toile de platine (fig. 94) maintenue par un cadre en ébonite, et soudée, en haut, à une pièce de plomb, permettant de la mettre en communication électrique avec un conducteur en cuivre.

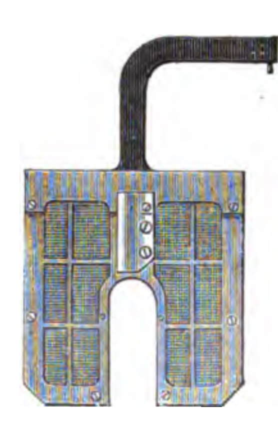


Fig. 94. — Anode de l'appareil Hermite.

L'électrolyte se compose de 1 000 litres d'eau, 50 kilogrammes de chlorure de sodium et 5 kilogrammes de chlorure de magnésium ; mais, lorsque les villes qui emploient ces appareils sont situées sur le bord de la mer, elles ont tout intérêt, ainsi qu'il a été dit précédemment, à se servir comme électrolyte de l'eau de mer elle-même qui revient très bon marché et qui donne les mêmes résultats que la solution des chlorures de sodium et de magnésium.

On doit également à M. Hermite un appareil domestique

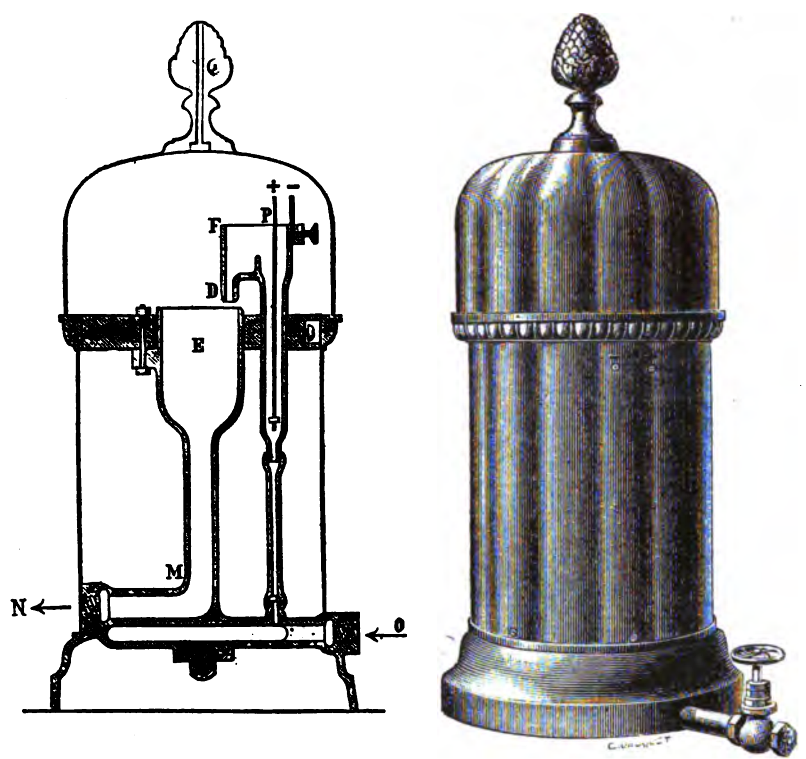


Fig. 95 et 96. — Appareil domestique Hermite (coupe verticale et vue extérieure).

(fig. 95, 96 et 97) qui peut être branché sur la canalisation électrique des villes et qui se présente extérieurement sous la forme d'une cloche; il contient intérieurement une série de tubes de fonte F, de forme spéciale et réunis en tension. Dans chacun de ces tubes est disposée une anode P et le tube lui-même forme cathode. Le liquide à électrolyser arrive par l'orifice O de l'appareil, et se déverse par D dans l'entonnoir E qui le conduit hors de l'électrolyseur par le tube MN après sa décomposition.

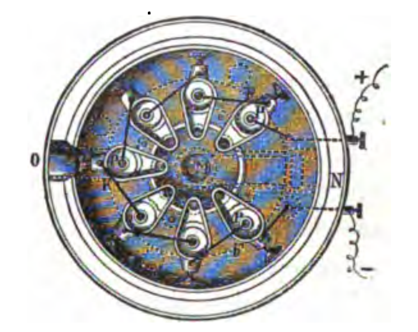


Fig. 97. — Appareil domestique Hermite (vue des tubes de fonte et des connexions de la partie supérieure).

Cet appareil rend de grands services dans les petites et moyennes installations où l'on a besoin de liquides désinfectants et il fournit un liquide pouvant remplir les mêmes fonctions que l'eau de Javel, pour le blanchissage du linge, par exemple.

Appareil d'Andréoli. — Bien que cet appareil n'ait pas encore trouvé d'applications importantes, il mérite cependant d'être signalé par la disposition des électrodes et nous allons le décrire sommairement.

Pour obtenir une diminution de l'action réductrice aux cathodes, celles-ci ont une surface beaucoup plus petite que les anodes et ces dernières sont disposées en grand nombre entre deux petites cathodes seulement. Les cathodes sont constituées par de la toile de fer ou par des plaques de ce métal minces et perforées et elles ont environ les deux tiers de la grandeur des anodes. Chacune de

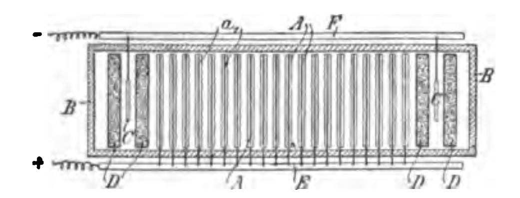


Fig. 98. — Appareil Andréoli (vue en dessus).

ces cathodes est disposée entre deux vases perméables en bois paraffinés, en fer émaillé ou en terre cuite; ceux-ci, désignés sous le nom de filtres à hydrogène, sont remplis d'un agent oxydant (peroxyde de manganèse) destiné à empêcher l'action nuisible de l'hydrogène dégagé en oxydant celui-ci.

La figure 98 représente une vue supérieure de l'appareil, la figure 99, une cathode entre deux filtres à hydrogène, la figure 100, une anode constituée par des baguettes de charbon et la figure 101, une anode composée de morceaux de peroxyde de manganèse.

L'appareil se compose d'une cuve B, remplie d'une solution de chlorure de sodium à 12° B. environ. Les anodes A sont au nombre de vingt. La communication conductrice avec la tige de cuivre a_1 est établie au moyen de plaques ou de baguettes minces de charbon a_2. Les cathodes, formées de toile de fer tendue dans un cadre

en fer léger sont figurées en C; DD sont les vases entre lesquels sont suspendues ces cathodes. Celles-ci comme les anodes, du reste, communiquent avec une tige métallique F, en cuivre, en relation électrique, par l'intermédiaire d'une borne, avec la source d'énergie qui fournit le courant à l'électrolyseur.

La modification représentée par la figure 101, qui concerne

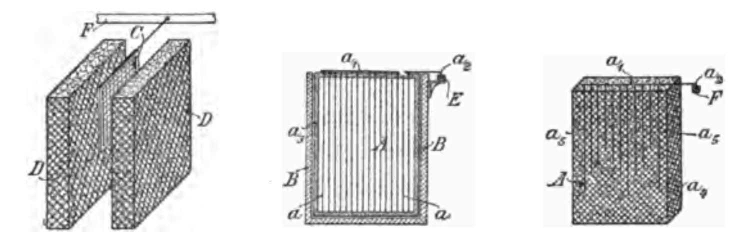


Fig. 99, 100 et 101. — Cathode et anodes de l'appareil Andréoli.

l'anode, montre celle-ci constituée par des petits morceaux de peroxyde de manganèse, entre lesquels on peut placer des fragments de charbon ou de coke pour augmenter la conductibilité électrique de l'ensemble; le tout est entassé dans un récipient perméable a_4.

Une fois le liquide électrolytique introduit dans l'appareil, on fait passer le courant dans celui-ci jusqu'à ce qu'on juge, par une prise d'essai, que le liquide contient bien par litre la teneur désirée en chlore actif sous forme d'hypochlorite de soude.

Appareils de Haas. — Un des premiers dispositifs employés par Haas consistait en un récipient dans lequel les électrodes étaient constituées par du charbon, sauf l'électrode négative extrême, formée par du plomb. Ces plaques reposent sur le fond d'un récipient, sur des traverses en matière non conductrice, qui sont munies d'ouvertures alternantes en forme de fenêtres. Les électrodes n'atteignent pas la surface supérieure du liquide, mais elles sont prolongées au-dessus de cette surface par des traverses également munies de fentes alternatives. Ces ouvertures servent à la circulation de l'électrolyte, de sorte que les espaces fermés par les traverses situées au-dessous des ouvertures ne peuvent être touchés ni par le mouvement du liquide ni par l'électrolyte.

Ce dispositif à été modifié de façon que l'électrolyte ne puisse

traverser l'appareil suivant une ligne en zigzag, mais en se divisant et en se réunissant alternativement, ce qui produit un mélange énergique du liquide traversant l'électrolyseur. Pour arriver à ce résultat, les plaques-électrodes (fig. 102), représentées schématiquement ici, possèdent alternativement une et deux séries d'orifices A,A, ménagés verticalement les uns au-dessous des autres. Afin d'obtenir sur toutes les plaques une même étendue de surface d'écoulement, on groupe les différents orifices de façon que la somme de leurs surfaces qui se trouvent des deux côtés d'une plaque soit

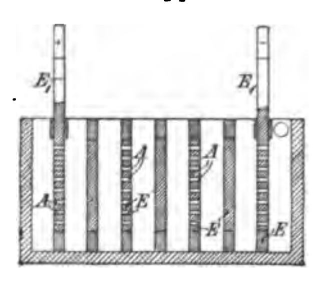


Fig. 102. — Appareil de Haas (coupe longitudinale).



Fig. 103. — Appareil Haas (vue extérieure).

égale à celle des orifices occupant le milieu sur chacune des plaques voisines.

La figure 103, représente la vue extérieure d'un appareil Haas. Ce dernier est ici mobile sur un support de fer. Lorsqu'il est nécessaire d'éliminer le dépôt qui s'est formé au fond de l'électrolyseur après une certaine durée d'opération, on fait tourner celui-ci d'un angle de 90° environ, après avoir retiré la cheville d'arrêt ; on lave soigneusement les différentes chambres au moyen d'un jet d'eau, puis on remet l'appareil en place. Si quelques-unes des électrodes sont endommagées, on les enlève pour les remplacer par des neuves, et ainsi, l'appareil peut être remis de nouveau en activité. Les électrodes peuvent généralement servir six mois sans qu'il soit nécessaire de les renouveler. Les appareils sont établis, selon les besoins, pour fonctionner sous une tension comprise entre 65 et 240 volts.

Appareils de la Société Schuckert. — La Société Schuckert de Nuremberg, est arrivée tout récemment à produire un hypochlorite de sodium assez bon marché et assez régulier pour que l'électrolyseur construit à cet effet mérite d'être pris en considération par les industriels.

Cet appareil se compose d'une cuve rectangulaire en grès, divisée en un certain nombre de compartiments séparés par des parois en verre. Pour une tension de 110 volts, on compte 18 de ces compartiments répartis sur deux cuves accouplées l'une derrière l'autre. Devant et derrière chaque cellule d'électrolyse, se trouve une petite cellule de réfrigération que traverse un serpentin de verre; un courant d'eau qui y circule constamment maintient le liquide électrolysé à une température de 35° à 40° C. Les électrodes se composent de charbon à la cathode, et de platine à l'anode.

L'électrolyte se compose d'une solution de sel dénaturé à 10 p. 100; on ajoute un peu de savon de colophane (300 grammes environ par mètre cube), qui sert à empêcher, à la cathode, la réduction de l'hypochlorite déjà formé, ainsi qu'une faible quantité de chlorure de calcium.

L'appareil peut produire des solutions contenant de 20 à 25 grammes de chlore actif par litre, concentration élevée et commode à utiliser. Il doit absorber au maximum 8 kilowatts-heures

et 5 kilogrammes de sel par kilogramme de chlore actif produit. Le liquide est utilisé directement et n'est généralement plus récupéré une fois qu'il a servi, mais dans certains cas, il peut être cependant employé à nouveau, après renforçage.

Cet appareil, qui est actuellement utilisé par une maison, en Suède, est ici composé d'une grande batterie de 42 électrolyseurs, laquelle absorbe, par kilogramme de chlore, 6,4 kilowatts-heures et 6,5 kg. de sel. Une autre maison, en Finlande, a obtenu avec 24 électrolyseurs, des chlorures contenant de 13 à 15 grammes de chlore par litre et absorbant 7,6 kilowatts-heures et 6,25 kg. de sel par kilogramme de chlore produit.

L'hypochlorite ainsi préparé subit, comme les hypochlorites en général, une décomposition assez rapide : il n'y a donc pas lieu de préparer à l'avance plus de solution que cela est nécessaire. Cette décomposition est d'autant plus rapide que l'hypochlorite est plus neutre et contient moins d'hydroxyde de sodium; il est, en ce cas, plus efficace comme décolorant. La liqueur produite est relativement très propre et pure.

Au point de vue de l'entretien de l'appareil, il est à remarquer que celui-ci peut fonctionner pendant un temps très long sans accroc ni usure sensible des électrodes ; l'appareil n'a besoin d'être nettoyé que de temps en temps, tous les six mois environ.

Quant au prix de revient de la matière fabriquée, il est un peu inférieur à celui du chlorure de chaux; on attribue cela à un diaphragme formé par la décomposition du chlorure de calcium ajouté au sel, sur les charbons de la cathode. Ce dépôt d'hydrate de chaux empêche à la cathode, d'une façon peut-être encore plus efficace que le savon à la colophane, la réduction d'hypochlorite déjà formé. Quant à la surveillance de l'appareil, elle n'entraîne pas beaucoup de main-d'œuvre, celui-ci fonctionnant pour ainsi dire tout seul sans qu'on ait besoin de surveiller constamment la marche de l'opération.

Les avantages de l'électrolyseur Schuckert démontrent donc que cet appareil est capable, par sa régularité de marche, par la fabrication d'un hypochlorite très pur et par un prix de revient très peu élevé, de lutter avec ceux destinés à la production industrielle du chlorure de chaux.

Électrolyseur Kellner. — Dans ses premiers essais, Kellner faisait passer la matière à blanchir imprégnée d'une solution de sel marin entre un cylindre en charbon, un cylindre platiné servant d'anode et un cylindre en fer servant de cathode; mais ce procédé n'a été l'objet d'aucune application pratique.

Plus récemment, Kellner a construit des appareils dans lesquels le platine nécessaire pour les électrodes est employé, non sous



Fig. 104. — Electrode en verre avec fils de platine-iridium de l'appareil Kellner.



Fig. 105. — Electrode extrême en toile de platine de l'appareil Kellner.

forme de plaques, mais sous la forme de fils minces. On enroule parallèlement des fils de platine-iridium de 0,01 mm. environ sur des lames de verre (fig. 104), et comme électrodes extrêmes, on se sert de réseaux de platine (fig. 105). Ces électrodes n'agissent pas seulement comme une plaque de platine pleine, ce qui permet déjà de réaliser une économie considérable, mais elles permettent également de travailler avec des densités de courant beaucoup plus élevées que lorsqu'on se sert de plaques.

L'appareil a la forme d'un récipient prismatique à angles arrondis et il est fabriqué avec du grès très fin. La figure 106 en représente une coupe verticale, et la figure 107 une coupe horizontale; la figure 108 montre une coupe verticale-transversale par les

plaques électrodes. Il est muni de deux ajutages ronds *a* et *b* et deux autres rectangulaires *d*, qui communiquent avec l'intérieur du vase par les canaux indiqués en pointillé dans le dessin et les fentes indiquées en noir, que l'on voit dans la partie supérieure de la moitié gauche de la figure 106.

La tension employée s'élève à 5 volts environ par cellule ; si l'on admet une perte de tension de 10 volts par électrolyseur, on

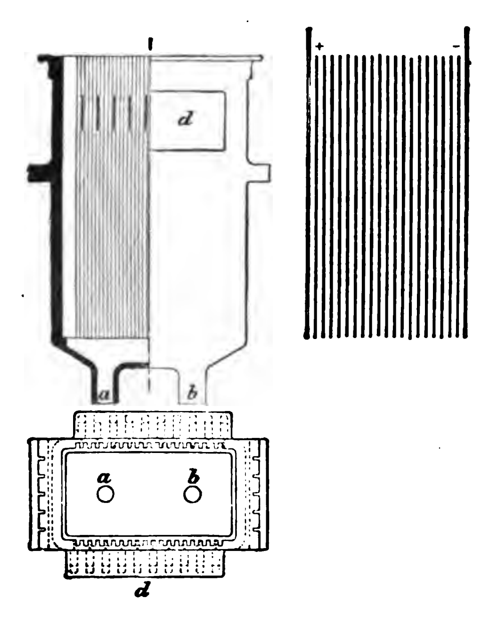


Fig. 106, 107 et 108. — Coupes verticale, horizontale et transversale de l'appareil Kellner.

a pour un électrolyseur comprenant 20 cellules : $5 \times 20 + 10 = 110$ volts. L'intensité du courant dépend naturellement de la concentration de la solution salée ; avec une solution à 10 p. 100, elle s'élève à 120 ampères et, avec une solution à 20 p. 100, à 140 ampères, en admettant toutefois que la température moyenne de l'électrolyte reste comprise entre 15° et 20°, pour prévenir la formation de chlorate.

Les figures 109 et 110 représentent un atelier de blanchiment, installé d'après le procédé Kellner et capable de produire 30 kilogrammes de chlore en vingt-quatre heures. En *s* est figuré un récipient pour la dissolution du chlorure de sodium et muni d'un dis-

positif de filtration. L'eau saturée de sel suit le parcours indiqué par les flèches en haut de la figure et arrive en *m*, puis en *n*, d'où

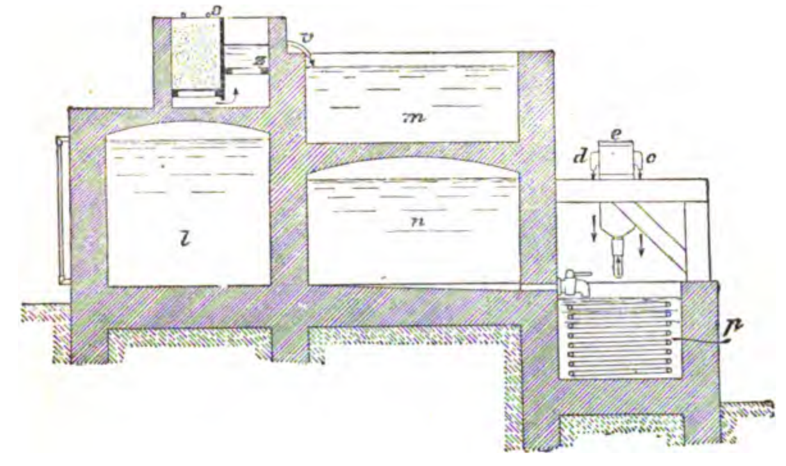


Fig. 109. — Atelier de blanchiment, d'après le procédé Kellner (coupe longitudinale).

elle peut être évacuée périodiquement par un robinet dans le vase *p* ; celui-ci contient un serpentin réfrigérant et, un peu au-

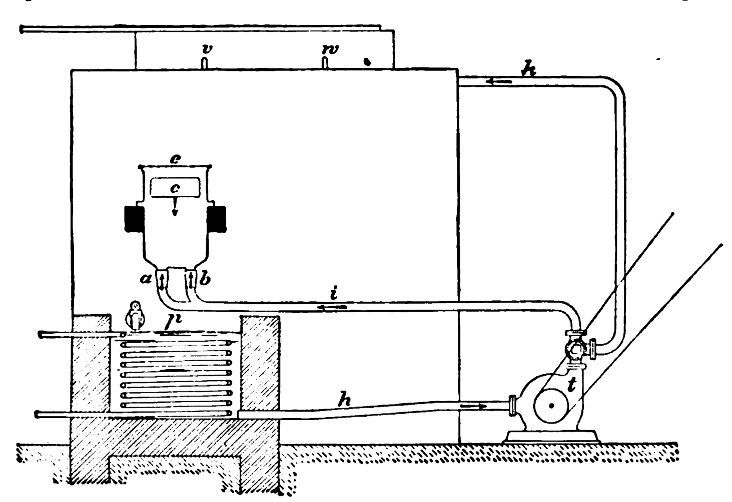


Fig. 110. — Atelier de blanchiment, d'après le procédé Kellner (coupe transversale).

dessus de cet appareil, est fixé, sur une charpente en bois, l'électrolyseur proprement dit. Une fois le vase *p* rempli de solution

salée, la pompe *t*, mise en activité, aspire le liquide et le refoule dans l'électrolyseur *e*. Dans ce dernier, la solution circule entre les électrodes, est en partie décomposée, traverse ensuite les fentes de la paroi de l'électrolyseur et les canaux correspondants et, des deux côtés, elle retourne dans le vase *p* par les ajutages *c* et *d*. Cette circulation du liquide se renouvelle jusqu'à ce qu'on ait

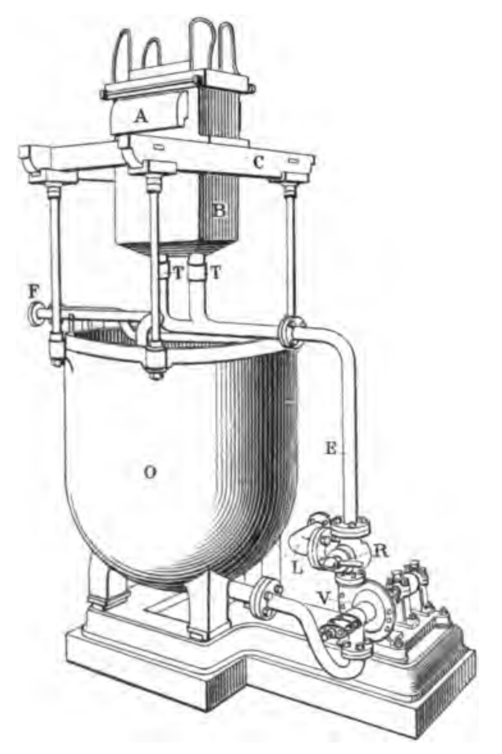


Fig. 111. — Appareil Kellner (vue extérieure).

atteint la teneur en chlore désirée. Lorsqu'il en est ainsi, on envoie la liqueur de blanchiment de *p* dans le réservoir *l* ; l'alternance nécessaire pour maintenir l'appareil propre peut être produite par toute une série d'appareils à l'aide d'une manette placée sur le tableau de distribution.

La figure 111 représente un électrolyseur Kellner tel qu'il est actuellement construit par la société Gebauer, qui a complètement abandonné aujourd'hui l'exploitation de son propre appareil. La figure 112 représente une installation de 9 électrolyseurs de 20 che-

vaux chacun ; ces appareils servent au blanchiment de la pâte à papier, à Vienne. La teneur en chlore de la liqueur de blanchiment est généralement égale, si l'on emploie une solution de sel à 10 p. 100, à 10 grammes environ par litre.

Procédé et appareil Corbin. — Le procédé Corbin est employé à Lancey, dans la papeterie Bergès et dans la blanchisserie et

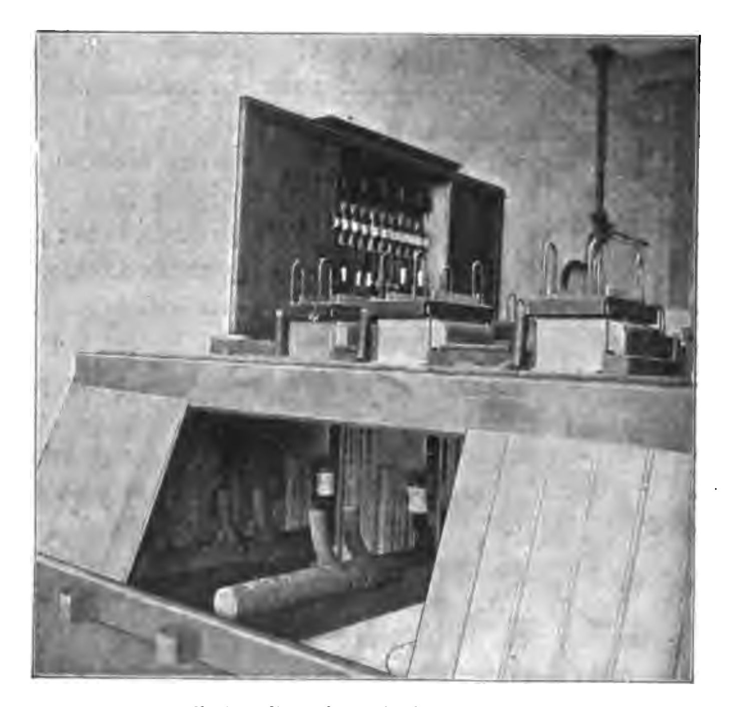


Fig. 112. — Installation d'une batterie de neuf électrolyseurs Kellner.

teinturerie de Thaon, dans les Vosges. L'électrolyseur employé est à électrodes bipolaires, chaque électrode se composant d'une lame de platine P (fig. 113 et 114) sertie dans un cadre C en ébonite ou en toute autre matière analogue. Ces cadres sont assujettis dans une caisse B. Les parois opposées de la cuve sont munies d'ouvertures carrées *o*, à fermeture analogue à celle des trous d'homme ; la plaque métallique *m* est doublée de platine et elle obture l'ouverture par l'intermédiaire de bourrelets élastiques ; la vis *v*, servant à assurer la fermeture, amène le courant à l'appareil.

Afin de maintenir le platine en bon état, on change de temps en temps le sens du courant, chaque électrode devenant par cela même alternativement anode et cathode.

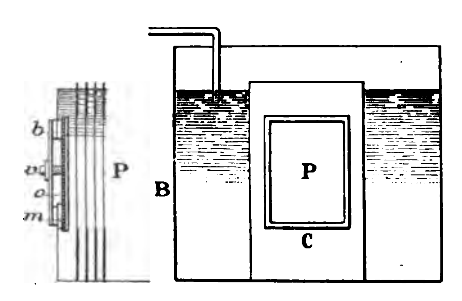


Fig. 113 et 114. — Electrolyseur Corbin (vues de côté et de face).

L'électrolyseur renferme 13 lames de platine et absorbe environ 120 volts et 150 ampères, ce qui correspond à une puissance de 25 chevaux. Le rendement en énergie est assez faible ; en effet, chaque cuve absorbe près de 10 volts; cela tient principalement à ce que la solution employée est très étendue : elle est seulement à 2°,5, ce qui correspond à 25 grammes de chlorure de sodium par litre. Le même liquide peut servir indéfiniment, mais malgré cela, la perte en sel est encore assez élevée, puisqu'elle représente 20 kilogrammes pour 100 kilogrammes de pâte de bois.

Comme on le voit par la figure 115, qui représente schématiquement une installation pour le blanchiment de la pâte de bois par ce procédé, le liquide circule dans les appareils d'une façon continue. Il sort d'un récipient A, arrive dans l'électrolyseur E, puis dans le vase à réfrigération R ; il passe alors dans la pile P où il se trouve en contact avec la pâte chimique de bois à décolorer. Ces piles ont environ 2 mètres de diamètre, 1 de hauteur et 5 de longueur, et elles contiennent près de 750 kilogrammes de pâte qu'un agitateur B fait circuler continuellement. L'écoulement se fait à l'aide d'un tambour T qui puise le liquide dans la pile d'une façon constante et l'envoie dans un bac à double fond F, d'où il est remonté dans le premier réservoir A par une pompe

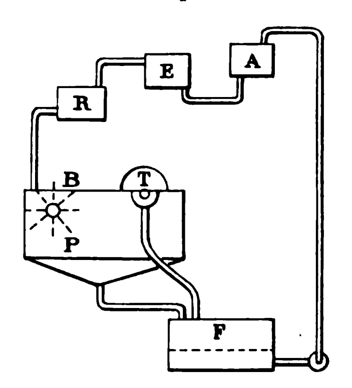


Fig. 115. — Schéma d'une installation pour le blanchiment de la pâte de bois, d'après le procédé Corbin.

centrifuge. Lorsqu'on juge la pâte suffisamment blanchie, on la fait passer de P en F, où elle s'égoutte.

D'après les calculs concernant la quantité de chlorure de chaux nécessaire pour décolorer un certain poids de pâte de bois, on admet que pour amener à l'extra-blanc 100 kilogrammes de cette pâte, il faut en moyenne 20 kilogrammes de chlorure. Par le procédé Corbin, chaque appareil blanchissant en vingt-quatre heures environ 750 kilogrammes de pâte de bois, il produit l'équivalent de 150 kilogrammes d'hypochlorite, soit 50 kilogrammes de chlore.

La dépense peut être établie de la manière suivante :

150 kilogrammes de sel.	7,50 fr.
600 chevaux-heures.	6,90 —
Total	14,40 fr.

Le kilogramme de chlore revient, d'après cela et en tenant compte des frais d'amortissement et aussi de la main-d'œuvre, à 0,286 fr. Chaque appareil permet à Thaon de blanchir, par journée de vingt-quatre heures, 1 200 pièces de 100 mètres avec une perte de 250 grammes de sel par pièce.

La maison Corbin et C[ie] se sert de cet appareil pour amener à l'extra-blanc la cellulose déjà blanchie par le procédé Mitscherlich, c'est-à-dire par le traitement du bois à l'aide du bisulfate de chaux sous pression. La production totale de l'usine de Lancey est de 4 000 tonnes environ.

Nous devons rappeler, en terminant cette étude des hypochlorites, que c'est dans cette usine de Lancey, constituant alors la papeterie Bergès, que furent faits les premiers essais de préparation électrolytique des chlorates par l'emploi d'un appareil analogue à celui que nous venons de décrire. Aujourd'hui, cette fabrication, qui réussit pleinement, est transportée à l'usine de Chedde (Haute-Savoie), dont nous parlerons plus loin.

Préparation électrolytique du chlorate de potassium. — Lorsqu'on électrolyse une concentration déterminée de chlorure de potassium, portée à une certaine température et de telle façon que le chlore et la potasse résultant de l'électrolyse puissent entrer

en contact au fur et à mesure de leur production, il se forme d'abord de l'hypochlorite de potasse, puis du chlorate de potasse, d'après la réaction suivante :

$$3ClOK = ClO^3K + 2KCl.$$

Une partie du chlorure de potassium est ainsi régénérée, tandis que le chlorate, peu soluble, cristallise et s'accumule au fond de l'électrolyseur. En réalité, les choses se passent comme si la réaction avait lieu entre une molécule de chlorure de potassium KCl et trois molécules d'eau, décomposées par l'action du courant électrique traversant la solution. On aurait ainsi :

$$KCl + 3H^2O = 6H + ClO^3K.$$

Utilisation de l'énergie dans la fabrication des chlorates. — D'après cette dernière formule, on peut calculer facilement combien une quantité déterminée de chlorure de potassium donne de chlorate : on trouve ainsi que 64,5 gr. de chlorure produisent exactement 122,5 gr. de chlorate et 6 grammes d'hydrogène.

Pour produire cette réaction, il y a 6 valences rompues : il faudra donc six fois 96 540 coulombs ou six fois 26,8 ampères-heures. Un ampère-heure donnera donc :

$$\frac{122,5}{6 \times 26,8} = 0,762 \text{ gr. de } ClO^3K.$$

En admettant, d'après M. Brochet, un rendement chimique en quantité de 65,5 p. 100, le reste de l'énergie étant employé à la décomposition électrolytique de l'eau, on arrive au chiffre de 0,5 gr. de chlorate de potassium par ampère-heure. Un cheval-jour donnera donc un peu moins de 2 kilogrammes de chlorate, soit, avec les données établies plus haut, près de 700 kilogrammes par cheval-an. Mais, dans l'évaluation de la production d'usine, il faut tenir compte, non seulement de l'énergie fournie aux électrolyseurs, mais aussi du rendement de la machine, de la perte de charge et de la quantité d'énergie utilisée dans les différents services de l'usine, tels que l'éclairage et la force motrice nécessaire aux ateliers de réparation. Ces facteurs sont indispensables pour l'établissement du prix de revient du produit fabriqué. Pratique-

ment, on estime qu'un cheval-an produit environ 500 kilogrammes de chlorate de potassium.

Conditions favorables à la préparation industrielle du chlorate de potassium. — Lorsqu'on désire fabriquer industriellement du chlorate de potassium par la méthode électrolytique, il faut bien veiller à l'influence dangereuse qu'exercent certains produits prenant naissance au cours de l'opération et, en outre, il faut chercher à obtenir le meilleur rendement possible en étudiant l'action exercée par certains phénomènes physiques capables de modifier complètement les résultats, tels que l'alcalinité, la température, etc.

L'alcalinité a une action très nette; avec une solution contenant seulement 1 p. 100 de potasse, on ne peut dépasser 1° chlorométrique; au contraire, avec une solution neutre contenant une faible quantité de bichromate, et de ce fait légèrement acidulée, on peut arriver à 7°,3 chlorométriques. L'action d'un alcali empêchant d'arriver à un degré chlorométrique élevé, il en résulte que, dans ce cas, l'hypochlorite tend à disparaître à mesure que l'on augmente la proportion d'alcali, tandis que la proportion de chlorate augmente constamment.

D'après Œttel, le chlorate de potassium peut se former soit par action primaire, soit par action secondaire. M. Brochet, qui est partisan de cette théorie dans son ensemble, considère comme erronées les autres théories d'après lesquelles la formation de l'hypochlorite ou du chlorate dépendrait de la différence de potentiel aux bornes ou d'autres considérations analogues.

Pour compléter la théorie d'Œttel et les remarques de Fœrster sur l'électrolyse des chlorures alcalins, M. Brochet a étudié la formation du chlorate de potassium en partant soit d'une solution froide de chlorure de potassium sensiblement neutre (légèrement acide ou alcaline), soit d'une solution chaude de chlorure de potassium sensiblement neutre (dans les mêmes conditions), soit enfin d'une solution alcaline de chlorure de potassium.

En solution froide de chlorure de potassium sensiblement neutre, le chlorate se forme toujours, d'après M. Brochet, par réaction secondaire, le résultat de l'électrolyse étant uniquement

de l'hypochlorite. Cet hypochlorite se forme en utilisant la quantité totale d'électricité fournie à l'appareil; il est réduit en grande partie, au fur et à mesure de sa production, mais l'addition de chromate, comme l'a indiqué Müller, évite cette réduction dans certains cas. Dès que l'hypochlorite atteint une certaine concentration, ce qui se produit très vite lorsqu'il y a du chromate, il se transforme proportionnellement en chlorate. Pour une certaine teneur, indiquée par le degré chlorométrique limite de la solution, à toute quantité d'hypochlorite obtenue correspond une quantité équivalente de substance transformée en chlorate. Cette oxydation de l'hypochlorite pour donner du chlorate se fait toujours avec dégagement d'oxygène.

En solution chaude de chlorure de potassium sensiblement neutre, le processus est identique, avec cette différence que la transformation de l'hypochlorite en chlorate se faisant plus facilement, on ne peut arriver à un degré chlorométrique aussi élevé; mais, également, on ne peut supprimer complètement l'hypochlorite : il en reste toujours dans la solution.

En solution alcaline de chlorure de potassium, la transformation s'effectue rapidement, et d'autre part, d'après Œttel, il y a formation directe de chlorate de potassium. D'après Fœrster, le chlorate, dans ces conditions, est uniquement dû à une action primaire.

Théories de Brochet et de Fœrster et Müller sur la formation électrolytique du chlorate de potassium. — D'après Brochet, la transformation de l'hypochlorite en chlorate avec dégagement d'oxygène peut être due à l'électrolyse de l'hypochlorite ou de l'acide hypochloreux ou encore à une auto-oxydation spontanée. Ce phénomène est sans doute assez complexe et il est fort probable que plusieurs réactions se produisent simultanément.

En outre, il est intéressant de mentionner le fait suivant : lorsqu'on électrolyse une solution neutre de chlorure de potassium additionnée de bichromate, le liquide, qui est orangé au début, passe ensuite au jaune. On pourrait croire qu'il est devenu alcalin; mais il n'en est rien cependant, car, si l'on abandonne la solution à elle-même, on constate que du jour au lendemain, le

degré chlorométrique baisse énormément et, à la fin, le liquide reprend peu à peu sa teinte primitive.

Au début, l'acide chromique du bichromate donne du chromate en mettant l'acide hypochloreux en liberté et c'est cet acide hypochloreux, qui, une fois l'électrolyse terminée, provoque la transformation de l'hypochlorite en chlorate, ou plutôt, d'après Brochet, il s'oxyde lui-même en donnant de l'acide chlorique, lequel met en liberté une nouvelle quantité d'acide hypochloreux, et ainsi de suite tant qu'il y a de l'hypochlorite dans la solution. Lorsqu'il n'y en a plus, à la fin de l'opération, l'acide chlorique déplace alors l'acide chromique et le liquide reprend sa teinte orangée du début. On peut du reste constater, pendant ces essais, un dégagement très sensible de bulles d'oxygène qui font flotter les cristaux de chlorate de potassium se déposant dans la solution.

Les recherches de Fœrster et Müller sur l'électrolyse des solutions d'hypochlorites ont amené ces savants à cette conclusion que, lorsque des solutions équimoléculaires de soude, chlorure de sodium et hypochlorite de sodium sont électrolysées au moyen d'une force électromotrice qui augmente graduellement, l'obtention d'une densité de courant fixe est réalisée au moyen de la plus petite force électromotrice de l'anode dans le cas de la soude caustique et au moyen de la force électromotrice la plus élevée dans le cas du chlorure de sodium.

Si l'on considère maintenant les solutions d'hypochlorites, telles que NaClO par exemple, on constate que les potentiels anodiques situés entre ces deux extrêmes sont marqués par la séparation des ions de chlore Cl′. Au moment où la décharge anodique de ces ions Cl′ se produit, de l'oxygène se dégage probablement d'après la réaction :

$$6ClO + 3H^2O = 2ClO^3H + 4ClH + O.$$

Cette formation anodique du chlorate se manifeste non seulement dans des solutions contenant de l'acide hypochloreux, mais aussi dans des solutions d'hypochlorites neutres et alcalines. En même temps, une formation primaire de chlorate peut se produire quand les ions ClO′ rencontrent l'oxygène anodique à des potentiels un peu supérieurs à 1,1 volt.

Cette formation de chlorate peut être alors représentée par la formule suivante :

$$ClO' + 2O = ClO^3.$$

Une formation secondaire de chlorate a lieu pendant l'électrolyse d'une solution d'hypochlorite lorsque des acides hypochloreux libres peuvent exister dans l'électrolyte, c'est-à-dire lorsque celui-ci est maintenu acide.

On peut trouver une confirmation pratique de ces recherches dans ce fait que le procédé Lederlin, exploité à Chedde (Haute-Savoie) additionne continuellement d'acide chlorhydrique les cellules à chlorate pendant l'électrolyse et qu'il permet d'arriver de cette façon à un rendement de beaucoup supérieur aux autres méthodes.

Procédés industriels pour la préparation du chlorate de potassium. — Le premier brevet pour la préparation du chlorate de potassium par voie électrolytique a été pris en 1886, par MM. Gall et Montlaur qui, après quelques essais effectués à l'usine de Villers-Saint-Sépulcre, dans l'Oise, érigèrent à Vallorbes (Suisse) une usine de fabrication du chlorate de potassium qui aboutit aux plus heureux résultats.

Différents procédés ont été imaginés depuis pour préparer ce corps dans les meilleures conditions possibles de rendement : tels sont en particulier ceux de Gibbs et Franchot, de Spilker et Lœwe, de Hurter, de Cutten, de Blumenberg, etc. Nous allons dire quelques mots des principaux.

1° *Procédé Gall et Montlaur.* — L'électrolyseur qui sert à la préparation du chlorate de potassium par le procédé Gall et Montlaur, se compose d'une cuve rectangulaire, en matière inattaquable par les acides et divisée en deux compartiments à l'aide d'un diaphragme poreux. Un compartiment reçoit la cathode, qui est en fer et l'autre, l'anode formée de platine. Plusieurs cuves peuvent être associées en tension, de manière à former des groupes de 15 à 20 électrolyseurs, la densité du courant étant de 10 ampères environ par décimètre carré.

Au moment de mettre en marche l'opération, on remplit les

cuves d'une solution à 25 p. 100 de chlorure de potassium, chauffée à la température de 55° environ. La chaleur dégagée par le courant est suffisante pour maintenir cette température pendant le cours de l'électrolyse; mais il faut éviter de dépasser 70°, car alors, il se produirait de l'oxygène et le rendement en chlorate baisserait d'autant.

Pendant l'électrolyse, le chlorure de potassium est décomposé : le chlore dégagé à l'électrode positive se combine avec la potasse pour donner successivement naissance à de l'hypochlorite et à du chlorate de potassium. Quant au potassium dégagé à la cathode, il agit immédiatement sur l'eau de la solution pour reformer de la potasse caustique.

Afin de régénérer la potasse nécessaire à cette préparation, on amène le chlore au contact de celle-ci, ce qui donne une nouvelle quantité de chlorure de potassium ; celui-ci, électrolysé dans une nouvelle opération, redonnera de la potasse et ainsi de suite, de sorte que le chlorure de potassium est, à part la faible quantité de potasse introduite dans l'appareil au début de l'opération, la seule matière première nécessaire à l'électrolyse.

Le chlorate de potassium qui se dépose au fond des cuves, au fur et à mesure de sa production (à cause de sa faible solubilité dans l'eau), est recueilli par pêchage, puis séché, lavé et soumis à des cristallisations successives qui contribuent à le purifier de plus en plus.

2° *Procédé Gibbs et Franchot ou de « The National Electrolytic C° ».* — La préparation du chlorate de potassium à l'aide de ce procédé s'effectue par l'électrolyse sans diaphragme d'une solution neutre de chlorure de potassium. Cette opération se fait dans un bac constitué par une série de cadres rectangulaires B (fig. 116), assemblés à la manière des cadres d'un filtre-presse ; ils sont en bois recouvert d'une feuille de plomb. Contre une de leurs faces est appliquée l'anode A, constituée par une mince lame de platine et contre l'autre, la cathode C, formée d'un grillage en cuivre muni de renforcements diagonaux. Entre deux cadres semblables, on interpose, au moment de l'assemblage, un cadre en caoutchouc *l* qui les maintient éloignés de 5 millimètres environ ; quelques

baguettes de verre préviennent tout contact du cuivre de l'un d'eux avec le platine de l'autre. Deux anodes successives limitent ainsi une sorte de cellule indépendante où circule du chlorure de potassium à 30 p. 100, avec une vitesse de 54 litres par heure.

Fig. 116. — Electrolyseur Gibbs et Franchot pour la préparation du chlorate de potassium.

Le courant électrique qui sert à cette décomposition pénètre dans l'appareil par l'électrode de platine, traverse ensuite l'électrolyte pour gagner l'électrode de cuivre, et, par le plomb du cadre, atteint la seconde feuille de platine, d'où il pénètre dans la cellule voisine. L'intensité est assez élevée, car elle atteint 56 ampères par décimètre carré. La solution entre dans l'électrolyseur à la température ordinaire, mais lorsqu'elle s'en écoule, elle marque 60° environ et elle abandonne son chlorate par refroidissement. Quant au rendement en chlorate, il est assez faible, un cheval-jour ne donnant guère que 2 kilogrammes de chlorate malgré un rendement électrique assez élevé.

3° *Procédé Spilker et Lœwe.* — Dans ce procédé, on se sert comme appareil d'une cuve en fer servant de cathode ; celle-ci est remplie d'une solution étendue de chlorure de potassium et les anodes, qui sont en charbon, sont enfermées dans un récipient en poterie recevant une solution de chlorure de potassium saturée de chaux. Si, à l'aide de ce dispositif, on introduit continuellement une solution de chlorure de potassium dans le récipient anodique, on recueillera un liquide contenant de l'hypochlorite de chaux et du chlorure de calcium, tandis qu'une lessive de soude s'écoulera de la partie inférieure du récipient cathodique.

On conduit la première lessive dans un bac rempli de chaux qui se mélange à la solution électrolytique, et la solution ainsi obtenue est conduite à nouveau dans le récipient en poterie où

elle s'enrichit en hypochlorite. En opérant à la température de 40° environ, on obtient la réaction chimique suivante :

$$Ca(ClO^3)^2 + 2KCl = 2ClO^3K + CaCl^2,$$

c'est-à-dire qu'au lieu d'hypochlorite de calcium, il se forme du chlorate de calcium qui, par double décomposition, se transforme en chlorure de calcium et en chlorate de potassium.

Applications industrielles du chlorate de potassium. — La plupart des applications industrielles du chlorate de potassium sont basées sur ce fait que ce corps peut très facilement, lorsqu'il est placé dans des conditions favorables, céder son oxygène. Il est inaltérable à l'air et fond à la température de 370° environ. Si on continue à chauffer, il se décompose d'abord en chlorure de potassium puis en perchlorate de potassium, avec dégagement d'oxygène ; une chaleur plus intense décompose ensuite le perchlorate en chlorure et en oxygène.

L'extrême facilité avec laquelle le chlorate de potassium oxyde les corps, le fait employer avec succès pour la fabrication d'un grand nombre de poudres brisantes. On l'emploie également pour la préparation des amorces (mélange de chlorate de potassium et de sulfure d'antimoine) et d'un certain nombre de poudres utilisées dans les feux d'artifice. Il sert dans la fabrication des pétards de chemin de fer, des allumettes sans soufre, des allumettes à phosphore amorphe et aussi des allumettes sans phosphore ; la pâte de ces dernières comprend généralement 8 parties de chromate de potassium, 18 de bioxyde de plomb, 7 de sulfure d'antimoine, 12 de verre pilé, 8 de gomme, 36 d'eau et 28 de chlorate de potassium.

Outre ces emplois, on a préparé dans ces derniers temps, à l'usine de Chedde, à l'aide de procédés spéciaux et perfectionnés, des explosifs d'une grande puissance désignés sous le nom de *cheddite* dont la force d'explosion est de beaucoup supérieure à ceux actuellement connus et qui ont l'avantage d'être d'un maniement beaucoup moins dangereux et d'une conservation facile.

Chlorate de soude. — Le chlorate de soude ClO^3Na peut se préparer électrolytiquement par les mêmes procédés que le chlorate

de potasse ; seul, le mode de récupération du chlore produit diffère. On sait, en effet, que le chlorate de soude est beaucoup plus soluble dans l'eau que le chlorate de potasse : il faut donc évaporer les solutions pour provoquer la cristallisation du chlorure de sodium non transformé et le repêcher ; le chlorate de soude cristallise ensuite par refroidissement.

Cette grande solubilité du chlorate de soude est aussi un inconvénient au point de vue de la formation du produit, qui est réduit par l'hydrogène naissant formé à la cathode pendant l'opération électrolytique. Pour remédier à ce défaut, on rend les dimensions du compartiment positif beaucoup plus grandes que celles du compartiment négatif, ce qui permet à l'opération de s'effectuer dans des conditions favorables au rendement final.

Réduction électrolytique du chlorate de potassium. — Production du perchlorate. — En chauffant doucement du chlorate de potassium ClO^3K, l'oxygène qui provient de la décomposition d'une première partie de ce sel, au lieu de se dégager, se porte, comme il a été dit précédemment, sur la portion de ce corps non encore décomposée en le faisant passer à l'état de perchlorate. Cette suroxydation se produit d'après l'équation chimique suivante :

$$2ClO^3K = KCl + ClO^4K + 2O.$$

Les recherches de M. Tommasi sur l'électrolyse d'une solution de chlorate de potassium acidulée par de l'acide sulfurique ont démontré que suivant la nature de l'anode, on obtient, soit une oxydation, soit une réduction. Ainsi, si l'on emploie des électrodes de platine, il y a formation de *perchlorate* sans trace de chlorure à la cathode. Avec une cathode de platine et une anode de zinc, il y a production de chlorure de potassium à l'anode seulement, mais on n'observe pas de réduction de chlorate à la cathode.

La réduction de ce composé, dans ce cas, ne doit pas être attribuée à l'hydrogène, mais au zinc qui, en se combinant à l'oxygène du chlorate pour former de l'oxyde de zinc, réduirait le chlorate en chlorure. On aurait la réaction suivante :

$$ClO^3K + 3Zn = ClK + 3ZnO.$$

Si l'on électrolyse une solution de chlorate de potassium ne contenant pas d'acide sulfurique, on observe à l'anode un précipité blanc d'hydrate de zinc. Le perchlorate, traité dans les mêmes conditions que le chlorate, n'éprouve aucune réduction, alors même que l'on emploie une anode de zinc.

Electrolyse de l'acide chlorique et des chlorates. — Lorsqu'on électrolyse du chlorate de potassium avec une anode en cuivre, il se produit des phénomènes curieux, ainsi que nous l'ont prouvé les recherches de Bancroft et Burrows, et celles plus récentes de Brochet. Ce dernier les a complétées en étudiant l'action du cuivre sur l'acide chlorique et le chlorate de cuivre avec et sans le concours de l'électrolyse. On remarque ainsi que l'acide chlorique normal dissout le cuivre très lentement à froid : le métal se couvre alors d'une couche de chlorure cuivreux; mais à chaud, l'action est beaucoup plus rapide et le sel cuivreux ne peut être entrevu :

$$12ClO^3H + 6Cu = 5(ClO^3)^2 Cu + CuCl^2 + 6H^2O.$$

En employant le cuivre comme anode, on obtient une réaction identique : d'une part le cuivre se dissout et d'autre part l'acide est réduit à la cathode.

La solution de chlorate de cuivre se décompose au contact de ce métal, en donnant au bout d'un certain temps un précipité bleu soluble dans les acides; au commencement, la solution renferme du chlorure cuivrique, mais celui-ci disparaît peu à peu. En opérant avec électrolyse, l'anode étant constituée par du cuivre, il se forme à la cathode un dépôt de ce métal ne possédant d'ailleurs aucune cohésion; à l'anode, il se forme des sels basiques renfermant à peu près autant de chlorate que de chlorure; mais, par contre, la solution renferme plus de chlorure. Comme dans l'électrolyse du chlorate de potassium, l'anode est piquée d'une façon toute spéciale et la quantité de cuivre dissoute est plus grande que celle déposée à la cathode.

Si l'on électrolyse les chlorates de baryum, de sodium et de cuivre avec une anode en cuivre, celui-ci se dissout en quantité plus grande dans l'électrolyte qu'il ne se dépose sur la cathode

du voltamètre. Ce fait résulte, d'après Brochet, de ce qu'une partie du cuivre se dissout sous forme de sel cuivreux; mais la formation des sels cuivreux étant incompatible avec celle du chlorate de cuivre et de l'acide chlorique, les premiers ne peuvent donc exister dans le produit définitif et de leur action sur le chlorate résulte la majeure partie des chlorures en solution.

BIBLIOGRAPHIE

Sur la fabrication de la soude et du chlorure de chaux par électrolyse et en particulier avec emploi d'électrodes de mercure (Rhodin, *Elektrochemische Zeitschrift*, t. 9, p. 4, avril 1902, et *l'Éclairage électrique*, 23 août 1902, p. 294).

Support d'anodes Chapman et Batt pour électrolyseur à chlore (*L'Éclairage électrique*, 6 avril 1901, p. 30).

Sur l'influence du carbone des anodes dans les phénomènes de l'électrolyse des chlorures alcalins (Fœrter, *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1901, p. 647 ; *le Moniteur Scientifique*, 4e série, t. 16, p. 41, janvier 1902 et *l'Éclairage électrique*, 8 mars 1902, p. 352).

Blanchissage par l'électricité (*électrolyse des chlorures alcalins*) (*L'Électricien*, 16 août 1902, p. 112).

Fabrication électrolytique de la soude caustique et du chlore (*La Nature*, 30 janvier 1892, p. 138).

Prix de revient du chlore et de la soude électrolytiques (*L'Éclairage électrique*, 6 octobre 1900, p. IX).

La fabrication de la soude et du chlore par le procédé Rhodin (*L'Éclairage électrique*, 13 octobre 1900, p. XIX).

Sur l'électrolyse du chlorure de sodium (*La Nature*, 7 juillet 1883, n° 94 et 8 septembre 1883, p. 235).

Blanchiment par l'électrolyse (*La Nature*, 8 juillet 1882, p. 95).

Blanchiment des fibres et des tissus par l'électricité (*La Revue Scientifique*, 3 mars 1888, p. 279).

La soude électrolytique (H. Gall, *l'Électricien*, 31 janvier 1903, p. 75).

Perfectionnements de Reed à la fabrication du chlore et de la soude caustique par l'électrolyse du sel avec cathode de mercure (*L'Éclairage électrique*, 12 juillet 1902, p. XXV).

Électrolyseur Müller à cathode mercurielle pour préparer les alcalis (*L'Éclairage électrique*, mars 1901, p. 336).

Procédés Chandre, Colas et Gérard pour la préparation du chlore et des alcalis (*L'Éclairage électrique*, 23 février 1901, p. CIX).

Préparation de la soude par électrolyse (*La Nature*, 9 septembre 1893, p. 239; 18 juillet 1903, p. 111, et 29 avril 1905, p. 350).

Contribution à la théorie de l'électrolyse des solutions de chlorures alcalins

(Fœrster et Müller, *Zeitschrift Electrochemie*, t. 9, p. 171 et 195, et Jumau, *l'Eclairage électrique*, 13 juin 1903, p. 424).

Anodes pour la préparation électrolytique des alcalis (Weightmann, *The Engineering and Mining Journal*, 4 août 1900 ; *le Moniteur Scientifique*, (4), t. 14, p. 766, novembre 1900 et *l'Éclairage électrique*, 16 février 1901, p. 255).

Électrolyseur Egken, Leroy et Moriz à diaphragme, pour la préparation des alcalis (*L'Éclairage électrique*, 2 mars 1901, p. 337).

L'électrochimie à Sault-Sainte-Marie : préparation de la soude et du chlore (*La Houille Blanche*, mai 1904, p. 191).

Fabrication électrolytique de la soude et du chlorure de chaux en Italie (*L'Électricien*, 22 février 1902, p. 128).

Fabrication du chlore et de la soude par l'électrolyse (A. Dubòin, *la Nature*, 21 août 1897, p. 178).

Electrolyseur Mercer pour la préparation simultanée du chlore et des alcalis (*L'Éclairage électrique*, 8 juin 1901, p. 381).

L'électrochimie sur les bords du Niagara : fabrication électrolytique du chlore et de la soude (P. Pierron, *la Houille Blanche*, juillet 1903, p. 192).

Procédés James Hargreaves et Thomas Bird pour la fabrication électrolytique de la soude (*Journal de l'Électrolyse*, janvier 1900, p. 17).

Alcalis électrolytiques et hypochlorites (*L'Électricien*, 28 mai 1903, p. 336).

Méthode électrolytique pour la préparation de la soude et du chlore au moyen de l'appareil Outhenin et Chalandre (*Dictionnaire de Würtz*, deuxième supplément, p. 149).

Fabrication électrolytique de la soude et du chlore (Lunge, lib. Aubertin et Rolle, Marseille).

Procédé des cloches pour la préparation électrolytique de la soude (Hölbling, *Traité de la fabrication des matières de blanchiment*, p. 81, Béranger, éditeur, Paris, 1903).

Diaphragmes Le Sueur pour la préparation du chlore et de la soude par électrolyse (Parsons, *Journal of the American Chimical Society*, t. 20, p. 868).

Procédé Greenwood pour la fabrication électrolytique de la soude (*Zeitschrift für anorganische Chemie*, t. 23, p. 258).

Obtention d'hypochlorite de la soude par électrolyse (*Bulletin de la Société d'Encouragement*, janvier 1896, p. 52).

Electrolyseur Salzers pour la préparation des liquides de blanchiment (*L'Éclairage électrique*, 2 mars 1901, p. 338).

Appareil Haas et Œttel pour la préparation électrolytique des liquides de blanchiment (*L'Éclairage électrique*, 10 août 1901, p. LXXVII et 17 août 1901, p. LXXXVI).

Sur le rendement qu'on peut atteindre dans la fabrication des hypochlorites (Fœrster et Müller, *Zeitschrift für Elektrochemie*, t. 8, p. 8, 2 janvier 1902 et *l'Éclairage électrique*, 8 mars 1902, p. 354).

Nouveaux appareils pour la préparation électrolytique des bains de blanchiment (Georges Jaeglé, *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, septembre-octobre 1904, p. 327).

Sur la préparation électrolytique des hypochlorites (*L'Éclairage électrique*, 21 juillet 1900, p. 105 ; *Le Moniteur Scientifique*, t. 14, p. 400-406, juin 1900 et *Zeitschrift für Elektrochemie*, t. 6, p. 364 et 374, 4 et 11 janvier 1900).

Sur la désinfection électrique par le système Hermite (D. Farman, *Bulletin de la Société internationale des Électriciens*, t. 12, février 1895, n° 115, p. 51).

La fabrication électrolytique des chlorates (Gall, *l'Électricien*, 31 janvier 1903, p. 76).

Sur la réduction électrolytique du chlorate de potassium (D. Tommasi, *Traité d'Électrochimie*, p. 476 ; *l'Électricien*, 9 mai 1903, p. 298, et *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 136, 27 avril 1903, p. 1005).

Réduction électrolytique du chlorate de potassium (Bancroft, *Transactions of American electrochimical Society*, t. 1, p. 45 ; Burrows, *The Journal of physical chemistry*, t. 6, p. 147 ; Brochet, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, janvier 1903.

Les chlorates électrolytiques (Ad. Jouve, *l'Électricien*, 25 avril 1903, p. 268).

Sur l'électrolyse du chlorure de potassium (Brochet, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 130, 15 janvier 1900, p. 134).

Brevet allemand de la « National Electrolytic Company » pour la fabrication des chlorates (*L'Éclairage électrique*, 16 juillet 1904, p. xxxi).

Procédé Gibbs pour la fabrication des chlorates (*L'Éclairage électrique*, 23 février 1901, p. civ).

Sur la préparation électrolytique des chlorates (*L'Éclairage électrique*, 9 juin 1900, p. cxxv).

Procédé Corbin pour la fabrication électrolytique des chlorates et des perchlorates (*L'Éclairage électrique*, 6 décembre 1902, p. clv).

Sur l'électrolyse de l'acide chlorique et des chlorates (A. Brochet, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 25 janvier 1904).

CHAPITRE IV

L'OZONE ET SES APPLICATIONS INDUSTRIELLES

Nature et composition de l'ozone. — Préparation de l'ozone par voie électrochimique. — Préparation de l'ozone par l'action des décharges électriques. — Préparation de l'ozone par les spirales à haute tension et à haute fréquence. — Conditions favorables au mode de formation de l'ozone. — Rendements théoriques et pratiques. — Influence du voltage et de la pression sur la production de l'ozone. — Rapports existant entre le rendement de l'ozone et la nature des électrodes. — Action de la température sur la transformation de l'oxygène en ozone. — Influence des gaz étrangers sur la production de l'ozone. — Propriétés physiques diverses de l'ozone : odeur, coloration, solubilité et liquéfaction. — Propriétés chimiques de l'ozone : action sur les métalloïdes et leurs composés, sur les métaux et les composés métalliques et sur les substances organiques. — Différences entre les propriétés physiques et chimiques de l'oxygène et de l'ozone. — Appareils industriels pour la production de l'ozone : appareils Siemens et Halske, Abraham et Marmier, Otto, Andréoli, Willon et Genin, Séguy, Frise, Yarnold. — Applications industrielles de l'ozone : stérilisation des eaux, blanchiment des tissus et substances organiques. — Bibliographie.

Généralités. — Nature et composition de l'ozone. — L'ozone est connu depuis plus d'un siècle et ce n'est pas d'aujourd'hui que date la première constatation relative à l'odeur caractéristique qui se fait sentir dans le voisinage des machines électriques. En 1781, Van Marum remarqua le premier que l'oxygène renfermé dans un tube de verre soumis à l'action d'une série d'étincelles électriques, acquiérait une odeur particulière et possédait la propriété de se combiner avec le mercure à la température ordinaire.

Les premières recherches techniques suivies sur ce gaz furent faites par Schœnbein, chimiste à Bâle qui, en 1840, époque à laquelle la constatation de Van Marum paraissait oubliée, lui donna le nom d'ozone (d'un mot grec signifiant : je sens). Il montra sa production dans de nombreuses circonstances, telles que l'électrolyse de l'eau acidulée, l'oxydation du phosphore et il étudia un grand nombre de réactions de ce gaz curieux, mais sans pouvoir en

électrique, par exemple, ces liaisons sont détruites, il peut se faire que les atomes mis ainsi en liberté, au lieu de se recombiner deux à deux comme auparavant, se combinent trois à trois en donnant naissance à une combinaison d'une nature très instable, pouvant céder facilement un atome d'oxygène sous les influences les plus faibles et jouissant par conséquent d'un pouvoir d'oxydation considérable. C'est ainsi qu'on peut expliquer facilement et simplement le rôle de l'ozone et son mode de formation.

L'ozone existe dans l'atmosphère en plus ou moins grande quantité suivant les milieux et les variations d'état du ciel. Schœnbein constata la présence de cette substance dans l'air atmosphérique au moyen de l'iodure de potassium ; l'ozone ayant la propriété de déplacer l'iodure de potassium et de bleuir par suite le papier amidonné, il constata qu'un papier imprégné d'amidon et d'iodure bleuissait lorsqu'on le mettait pendant un certain temps au contact de l'air.

Cloëz n'admettait pas que le bleuissement du papier ioduro-amidonné soit suffisant pour démontrer l'existence réelle de l'ozone dans l'air, étant donné que dans quelques cas spéciaux, le même papier peut bleuir sans qu'il y ait trace d'ozone dans son voisinage. Quelques discussions se sont alors élevées entre ces deux manières de voir, jusqu'au moment où Berthelot démontra (1878) que les tensions électriques faibles, telles que celles qui se manifestent dans l'atmosphère, peuvent engendrer de l'ozone et que ce gaz existe presque constamment, pour ne pas dire toujours, dans l'atmosphère en plus ou moins grande quantité.

Mais il est d'autres actions, outre la tension électrique de l'air, qui peuvent contribuer à cette formation : certaines oxydations lentes, l'état hygrométrique de l'air, les vents peuvent également faire accroître ou diminuer la quantité d'ozone atmosphérique. De plus, la végétation favoriserait la formation de l'ozone : d'après le docteur Peyrou, la production de ce gaz serait d'autant plus grande que la végétation ambiante serait elle-même plus active, d'où la relation entre les saisons et la particularité que le maximum d'ozone a lieu au printemps.

Il est assez difficile de donner des chiffres concernant les proportions relatives de l'air et de l'ozone dans l'atmosphère, puisque

des variations incessantes s'opposent à la constance de sa composition; nous pouvons cependant indiquer que, dans les conditions météorologiques normales, la proportion de l'ozone dans l'air atmosphérique est d'environ 1/450000 de son poids ou 1/700000 de son volume. Ce chiffre s'applique à un dosage effectué en pleine campagne, les agglomérations urbaines et le voisinage des usines ou des poussières atmosphériques se prêtant mal à sa formation.

L'ozone peut prendre naissance dans une multitude de réactions diverses, dans les laboratoires. Outre les procédés utilisés généralement pour le produire par les actions électrochimiques, nous pouvons tout d'abord mentionner que ce gaz peut facilement prendre naissance par l'électrolyse de l'eau; mais pour mener cette préparation à bien, il faut observer certaines précautions : les électrodes doivent être inoxydables ; de plus, tous les acides ne conviennent pas pour aciduler l'eau ; ainsi tandis qu'avec l'acide chlorhydrique on n'obtient pas d'ozone, l'acide sulfurique donne au contraire de très bons résultats.

La température joue également un rôle important. Avec un voltamètre refroidi à zéro degré, on peut préparer de l'oxygène contenant jusqu'à 10 milligrammes d'ozone par litre.

Mais il existe encore d'autres moyens de le produire : certaines réactions, telles que l'action du fluor sur l'eau, donnent ce gaz à l'état pur; mais ce n'est pas là un procédé de préparation facile à cause de la difficulté de l'obtention du produit initial, le fluor. Certaines oxydations en donnent également : lorsque l'essence de térébenthine s'oxyde lentement à l'air, on constate la formation de petites quantités d'ozone et c'est à cette production que l'on attribue généralement l'heureuse influence de l'air des forêts de pins et de sapins sur la santé. On obtient également de petites quantités d'ozone en chauffant l'oxygène à la plus haute température possible et en le refroidissant ensuite brusquement.

Les expériences de Nernst ont du reste permis d'expliquer facilement la production de l'ozone par la rupture des liaisons moléculaires à haute température. Ce savant a pu calculer que la stabilité de ce corps augmente au fur et à mesure que la température s'élève ; c'est ainsi qu'à 2000°, il y avait à l'état d'équilibre, dans ses expériences, 0,1 p. 100 d'ozone ; à 3000°, 1 p. 100 d'ozone

et à 6000°, 10 p. 100. Si un refroidissement rapide est nécessaire, c'est afin de ramener l'ozone à une température où sa vitesse de décomposition est beaucoup plus faible.

Préparation de l'ozone par voie électrochimique. — Nous avons déjà mentionné la préparation de l'ozone par la décomposition de l'eau ; voyons maintenant quelles sont les conditions nécessaires à cette formation. Une des principales conditions est que l'électrode positive soit constituée par un métal inoxydable, tel que l'or, le platine, ou mieux encore le platine iridié. L'argent ne peut pas servir dans cette préparation, parce qu'il détruirait

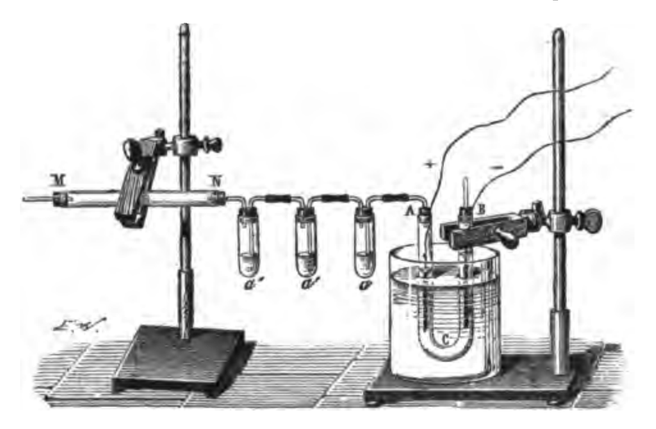


Fig. 118. — Préparation de l'ozone par la décomposition électrolytique de l'eau (premier dispositif).

l'ozone. Quant à l'eau elle-même, il est indispensable qu'elle ne contienne pas d'impuretés capables d'absorber l'oxygène ou de s'oxyder. En règle générale, on peut se servir avantageusement d'eau acidulée par l'acide sulfurique, ou encore d'eau additionnée de permanganate de potasse ou d'acide chromique ; il est de même utile, si l'on veut obtenir de bons rendements, d'agir à une température très basse, et de la maintenir telle pendant toute la durée de l'opération.

On a remarqué que, dans certains cas, la méthode électrolytique donne des résultats plus intéressants que les procédés étudiés plus loin ; les actions exercées par l'ozone ainsi préparé paraissent très efficaces ; il serait vivement à désirer que l'on arrivât par des

moyens économiques et pratiques à réaliser industriellement cette préparation.

Un procédé de préparation facile de l'ozone par électrolyse consiste à se servir d'un tube en U (fig. 118) dont les deux branches BC et CA, munies de bouchons, laissent passer des fils conducteurs aboutissant à deux électrodes de platine ; celles-ci plongent dans l'eau acidulée qui sert d'électrolyte et qui doit fournir la quantité d'ozone demandée. Pendant l'opération, le tube en U est placé dans un vase renfermant de l'eau froide, afin de le maintenir à une basse température.

Pour mettre l'appareil en fonctionnement, il suffit de faire com-

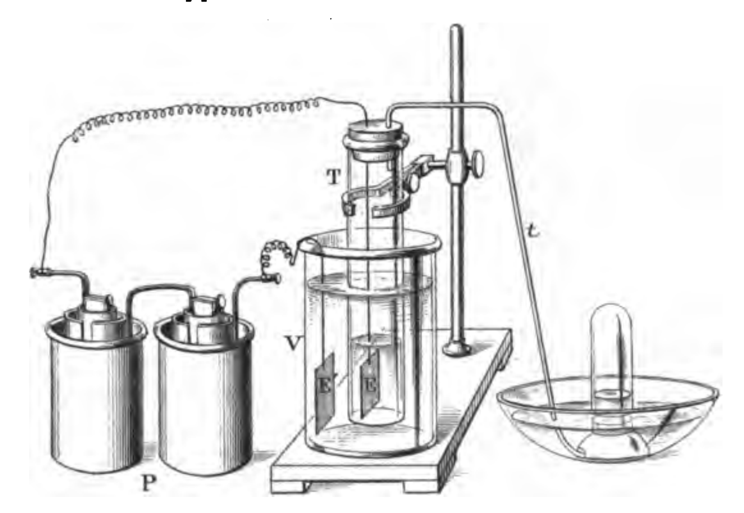


Fig. 119. — Préparation de l'ozone par la decomposition électrolytique de l'eau (deuxième dispositif).

muniquer les fils conducteurs avec une source d'énergie électrique, une pile par exemple, et de laisser le courant électrolyser la solution acide. L'oxygène ozonisé se dégage alors par une ouverture ménagée dans la branche du tube où se trouve l'électrode positive. On recueille le gaz dans un récipient approprié après l'avoir fait passer dans une série de petits tubes *a*, *a'*, *a''* destinés à le purifier par un lavage soigné.

On peut de même avoir recours à un autre dispositif (fig. 119) en utilisant une éprouvette T, en verre, ouverte à sa partie inférieure et fermée à sa partie supérieure par un bouchon de verre ;

cette éprouvette plonge dans de l'acide sulfurique étendu contenu dans un récipient V en verre. Les électrodes sont, l'une E' en platine, c'est l'électrode négative, l'autre E en platine iridié, c'est l'électrode positive : elles communiquent toutes deux avec les pôles d'une source d'énergie électrique P.

Lorsqu'on fait passer le courant, l'hydrogène dégagé à la cathode s'échappe dans l'atmosphère tandis que l'oxygène ozonisé qui se forme à l'anode se rend seul dans l'éprouvette T et de là, se dégage par un tube *t* pour être ensuite recueilli.

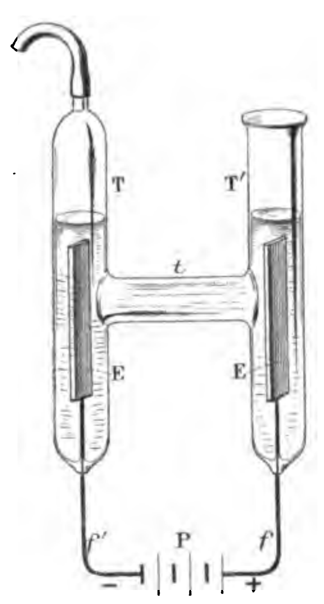


Fig. 120. — Appareil Donovan et Gardner pour la préparation de l'ozone par électrolyse.

Les deux procédés pratiques que nous venons d'étudier et qui, en réalité, n'en font qu'un, ne donnent pas une grande quantité d'ozone. En électrolysant une solution de permanganate de potasse convenablement acidulée par l'acide sulfurique, au moyen d'un voltamètre d'une forme spéciale (fig. 120), on obtient un rendement plus grand que précédemment. Dans cet appareil, dû à MM. Donovan et Gardner, les chambres anodique et cathodique T'E et TE sont distinctes, mais elles communiquent entre elles à l'aide d'un tube de verre *t* placé un peu plus bas que le milieu de la hauteur. Les électrodes sont plongées dans chacune des chambres et elles sont reliées directemant à la source d'énergie électrique P, par les fils *f* et *f'*; l'hydrogène se dégage comme toujours à l'électrode négative où il peut être recueilli à l'aide d'un tube T le conduisant dans un récipient convenable et l'oxygène à l'électrode positive sous forme d'ozone où on le recueille également.

Suivant certains auteurs, on peut également utiliser, à la place d'acide sulfurique pour acidifier la solution, de l'acide nitrique, voire même du chlorure de sodium en solution concentrée, la principale condition, pour arriver à de bons résultats, étant d'employer un permanganate. D'après M. H. de la Coux, le meilleur résultat

paraît être obtenu en électrolysant une solution saturée de permanganate de potasse dont on maintient la saturation par la présence de cristaux de la même substance en excès dans une solution de 5 à 10 p. 100 d'acide sulfurique.

L'électrolyse de l'eau saturée d'acide chromique permet également de préparer de l'oxygène ozonisé, cet acide pouvant se décomposer par la chaleur en sesquioxyde de chrome et en oxygène, suivant la formule :

$$2\,CrO^3 = Cr^2O^3 + O^3.$$

La potasse et la soude légèrement humectées donnent de l'ozone par l'électrolyse, mais elles ne permettent pas cette préparation lorsqu'elles sont en solutions concentrées.

Enfin Saint-Edme a obtenu ce gaz en électrolysant l'acide phosphorique vitreux PO^3H, mais en ayant soin d'humecter légèrement les cristaux avec de l'eau pendant l'opération, afin de maintenir constante la conductibilité de l'électrolyte.

Préparation de l'ozone par l'action des décharges électriques. — Dans le chapitre consacré aux généralités sur les lois de l'électrolyse, qui occupe les premières pages de cet ouvrage, nous avons indiqué les principales propriétés de la décharge électrique, sans insister sur ses applications. Il importe maintenant que nous nous y arrêtions, la préparation industrielle de l'ozone étant en grande partie réalisée par l'application de ce phénomène.

Chaque fois que l'on soumet l'oxygène à l'action d'une décharge disruptive, quelle que soit d'ailleurs la forme de cette dernière, étincelle, aigrette ou effluve, cet oxygène se transforme partiellement en ozone, en proportion plus ou moins grande suivant le dispositif expérimental adopté et les conditions dans lesquelles s'effectue l'opération.

Les phénomènes électriques qui manifestent leur influence sur la formation de l'ozone sont restés peu connus jusque vers 1890, époque à laquelle MM. Guntz et Bichat se sont occupés de rechercher si les différents modes de décharges agissent simplement comme phénomènes électriques ou par l'élévation de température que ces décharges produisent dans l'oxygène qu'elles traversent.

L'étincelle donnant peu d'ozone et l'aigrette étant un phénomène intermittent difficile à préciser, ces physiciens ont employé l'effluve qui, tout en fournissant une proportion d'ozone plus grande, peut être étudiée dans des conditions parfaitement définies.

On obtient des effluves, ainsi que nous l'avons vu précédemment, chaque fois que l'on met en présence d'un conducteur relié au sol un autre conducteur présentant en un ou plusieurs de ses points des rayons de courbure extrêmement petits, comme une pointe ou un fil métallique de faible diamètre. Le fil est plus avantageux que la pointe en ce sens que cette dernière ne peut pas toujours être reproduite dans des conditions invariables ; c'est l'inverse pour le fil métallique. Aussi MM. Guntz et Bichat se sont-ils tout d'abord servis d'un appareil muni d'un fil de platine de 1/10e de millimètre de diamètre, tendu suivant l'axe d'un cylindre de même métal ayant environ quatre centimètres de diamètre. Afin d'éviter la production d'effluves en dehors de l'intérieur de ce cylindre, le fil fin doit avoir une longueur plus petite que celle du cylindre. Le tout est placé à l'intérieur d'un cylindre de verre fermé à ses deux extrémités. De côté et d'autre du cylindre, on a soudé latéralement deux tubes à robinet qui permettent de faire circuler dans l'appareil ainsi constitué un courant gazeux dont on maintient la vitesse constante pendant toute la durée des opérations.

Pour absorber et doser l'ozone, on fait barboter le gaz, au sortir de l'appareil à effluves, dans 10 centimètres cubes d'une solution titrée, formée par un mélange d'arsénite de soude, d'iodure de potassium et d'un excès de bicarbonate de soude. On appellera solution normale celle qui peut absorber 1 milligramme par centimètre cube et solution décime, la solution dix fois plus étendue, dont 1 centimètre cube correspond à 1/10e de milligramme d'ozone. Pour doser l'ozone, il suffit donc de titrer l'acide arsénieux restant en dissolution par une solution d'iode équivalente en présence de l'empois d'amidon.

Pour faire fonctionner l'appareil, on peut mettre en communication le fil de platine avec l'un des pôles d'une machine de Holtz et avec un électromètre absolu, le cylindre de platine étant

relié au sol par l'intermédiaire d'un galvanomètre. On constate alors que pour obtenir la même quantité d'ozone, le potentiel doit être beaucoup plus élevé dans le cas où l'électrisation du fil est positive; mais, malgré cela, l'effluve négative fournit, pour un même débit, une quantité d'ozone dix fois plus grande que l'effluve positive. Les résultats sont du reste analogues si l'on remplace le fil par une pointe de platine disposée en face d'un disque de même métal dans l'intérieur d'un vase en verre complètement fermé.

D'après MM. Guntz et Bichat, la différence de production d'ozone par l'effluve négative ou par l'effluve positive dépend de la distance de la pointe électrisée au disque. Plus cette distance est grande, plus grande aussi est la différence entre les poids d'ozone obtenus, car pour de très faibles distances (quelques millimètres), les quantités d'ozone produites dans les deux cas sont sensiblement égales.

« Si l'on admet que la production d'ozone est due à une élévation de température produite par le passage de l'électricité, cette différence peut s'expliquer. L'effluve négative est en effet plus brillante et par suite plus chaude que l'effluve positive. M. Semmola a montré du reste que, si l'on constitue une pointe par une pince thermo-électrique, cette pointe s'échauffe plus quand elle laisse échapper dans l'air de l'électricité négative que lorsqu'elle est le siège d'effluves positives. Si la formation de l'ozone était due, non à une élévation de température, mais au passage de l'électricité à travers l'oxygène, on devrait s'attendre à trouver une relation entre la proportion d'ozone formé et la quantité d'électricité qui passe. L'expérience montre qu'il n'en est rien. La proportion d'ozone varie avec le signe; elle augmente avec le débit mesuré au galvanomètre, elle augmente avec le potentiel, mais il n'y a aucune relation simple entre ces divers éléments, la loi de Faraday n'est pas applicable ».

Une autre forme de décharges électriques, connue sous le nom de pluie de feu, est également fort utilisée pour produire l'ozone. Mettons, par exemple, les deux pôles d'une bobine de Ruhmkorff en communication avec les deux lames d'étain d'un condensateur; à chaque interruption de la lame vibrante, il se produit entre les

lames de verre, en face des conducteurs métalliques, une série multiple de petites étincelles; c'est à ce phénomène qu'on a donné le nom de pluie de feu. Cette disposition a été utilisée par Siemens pour produire l'ozone et M. Berthelot a imaginé également un appareil qui sert dans les laboratoires à préparer ce gaz.

Cet appareil se compose (fig. 121) d'un large tube *c* auquel sont soudés deux tubes à dégagement *a* et *b*. Dans le tube *c* plonge un tube *d* de plus petit diamètre et rempli d'eau rendue conductrice de l'électricité au moyen d'eau acidulée. Ce tube, renflé en *c*, est rodé à l'émeri sur le premier, de manière à former en ce point une fermeture hermétique. Le tout est plongé dans une éprouvette E qui est également remplie d'eau acidulée conductrice. L'électrode positive est constituée par un fil de platine plongeant dans le tube *d* et l'électrode négative, par un fil semblable plongeant dans le liquide de l'éprouvette. La charge diffuse, c'est-à-dire la pluie de feu ou effluve, se produit dans l'espace annulaire compris entre les tubes *c* et *d*; elle agit sur l'oxygène qu'on fait arriver lentement et régulièrement par le tube *b*, tandis que l'oxygène ozonisé sort par le tube *a*.

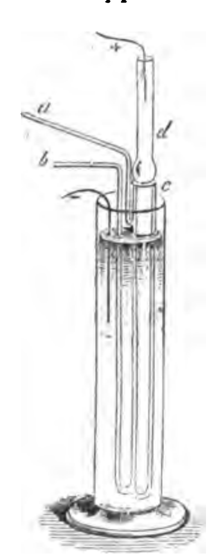


Fig. 121. — Appareil Berthelot pour la production de l'ozone.

L'appareil de M. Berthelot a toujours été considéré comme un excellent transformateur d'oxygène en ozone; ce résultat provient probablement de ce que l'énergie électrique n'agit que par la température développée; en effet, l'électricité passe dans l'appareil sous forme d'une multitude de traits lumineux entourés par une gaine d'oxygène et qui constituent ainsi une série de tubes chaud et froid.

Si le courant gazeux est suffisamment rapide ou les étincelles suffisamment espacées pour qu'un même volume, une même masse de gaz, ne subisse qu'une seule fois l'influence de l'étincelle, on peut admettre que l'on obtiendra, en faisant absorber le produit de la réaction, la totalité de l'ozone transformé au cours de l'opération.

Préparation de l'ozone par les spirales à haute tension et à haute fréquence. — Les descriptions d'appareils producteurs d'ozone qui suivront dans quelques pages nous montreront que les résonateurs à haute fréquence peuvent donner lieu à une production abondante d'ozone. Le résonateur en hélice de Oudin est particulièrement intéressant à ce point de vue, car il permet d'obtenir de l'ozone avec des résultats qui sont de beaucoup supérieurs à ceux que donnent les autres procédés. M. Bordier, de Lyon, a en effet démontré que l'effluvation sombre est beaucoup plus active que celle produite par les aigrettes lumineuses. Ceci prouve donc qu'il y a, autour des résonateurs à haute fréquence, un champ particulièrement favorable à la transformation de l'oxygène en ozone ; ce champ a son maximum d'énergie vers l'extrémité du secondaire, si toutefois on se borne à obtenir une effluvation sombre et non des aigrettes lumineuses.

D'après M. Guilleminot, les avantages de cette forme en spirale sont les suivants : 1° elle permet d'utiliser l'influence énorme des résonateurs les uns sur les autres pour augmenter le champ ; 2° elle permet d'obtenir entre deux résonateurs une grande surface d'effluvation sombre ; 3° elle donne lieu à une série de modalités dans la génération de l'effluve utile à la production de l'ozone.

Pour démontrer ces faits, on se sert de spirales constituées par un fil de cuivre enroulé en spirale dans un seul plan de manière qu'il fasse de 15 à 20 spires, le pas de l'enroulement allant forcément en croissant du centre vers la périphérie, à cause des conditions imposées.

On sait que l'effluvation produite par une spirale passive, sans connexion, placée devant une spirale active excitée par sa spire extérieure, est toute différente suivant le sens de l'enroulement. Lorsque les spirales sont enroulées en sens contraire, tout se passe comme si les extrémités centrales des spirales se trouvaient, à chaque instant donné, à des potentiels égaux et de signe contraire, c'est-à-dire comme si l'effluvation de la spirale passive était de signe positif lorsque l'effluvation de la spirale active est de signe négatif et inversement. Il est du reste à remarquer que le changement de signe a lieu un grand nombre

de fois par seconde, étant donné que la durée de la période de l'oscillation est voisine de 1/100 000ᵉ de seconde. Lorsque, au contraire, le sens de l'enroulement est le même dans les deux spirales, le signe des pôles est aussi le même, à chaque instant donné de l'excitation.

Pour faire fonctionner l'appareil comme ozoneur, on place deux spirales face à face parallèlement ; elles sont entourées d'un imperméable souple, formant soufflet sur leur tranche, tandis que les faces extérieures sont munies d'une feuille de verre bloquée dans leur cadre, de manière à former une sorte de cage pneumatique dont les faces transparentes permettent de voir du dehors l'effluvation.

Ce dispositif, qui peut du reste être remplacé par n'importe quel autre, permet de régler l'écartement des spirales, de changer la face de présentation de l'une devant l'autre et de régler aussi la self du primaire.

Au moyen d'une soufflerie, on amène l'air dans la cage pneumatique par un orifice situé à une extrémité, tandis que l'orifice de sortie se trouve à l'extrémité diamétralement opposée. De cette façon, le renouvellement des couches d'air autour des résonateurs est continu et le rendement de l'ozoneur est favorable, l'appareil se trouvant placé dans les meilleures conditions de réalisation du phénomène.

Réactifs de l'ozone. — Pour reconnaître la valeur d'un procédé de préparation, il faut tout d'abord pouvoir doser le corps produit avec précision. La réaction de l'ozone sur l'iodure de potassium permet de résoudre le problème : en effet, sous l'influence de l'ozone, l'iode de l'iodure de potassium est mis en liberté et il est facile de s'en rendre compte au moyen de papier amidonné ; celui-ci prend une coloration bleue d'autant plus prononcée et d'autant plus rapide que l'ozone est produit en plus grande quantité. Cette réaction s'effectue d'après l'équation chimique suivante :

$$2Ki + O^3 + H^2O = 2KOH + 2O + 2I.$$

La quantité d'iode produite étant proportionnelle à celle d'ozone disparu, il suffit de doser l'iode mis en liberté par l'hyposulfite

de soude, ce que l'on peut faire avec la plus grande facilité et la plus grande précision; on peut ainsi doser 1/100e de milligramme d'ozone.

Le papier réactif est une sorte de papier à filtre spécial enduit d'empois d'amidon préparé avec 100 grammes d'eau et 10 grammes d'amidon, auquel on ajoute et mélange intimement 1 gramme d'iodure de potassium; puis on le découpe sous forme de bandelettes, en ayant soin de conserver celles-ci bien à l'abri de l'humidité.

L'ozone n'étant malheureusement par le seul corps qui soit capable de mettre en liberté l'iode de l'iodure de potassium et, par suite, de colorer en bleu l'iodure d'amidon, ce papier ne peut donc pas servir à la qualification certaine de l'ozone, le fluor, le chlore, le brome, les vapeurs d'acide acétique produisant également cette coloration bleue par déplacement ou formation de nouveaux composés.

On peut de même se servir, pour déceler la présence de l'ozone, de papier imbibé de sulfate de manganèse ; sous l'influence de l'ozone, il y a en effet formation d'oxyde de manganèse Mn^2O^3 et le papier prend une coloration brune très nette. L'inconvénient de ce procédé est que de faibles quantités de carbonate d'ammoniaque peuvent également produire cette coloration ; pour éviter des causes d'erreur, on doit donc vérifier soigneusement avant l'essai que le gaz à examiner ne renferme pas de carbonate d'ammoniaque.

M. Cazeneuve a proposé, pour doser l'ozone, une dissolution alcoolique de métaphénylène-diamine, l'ozone ayant la propriété de donner à froid une coloration brune avec cette substance, tandis que l'eau oxygénée donne une teinte bleu intense, très distincte avec le même réactif. Celui-ci se prépare généralement en faisant une solution à 1 p. 100 de chlorhydrate de métaphénylène-diamine dans l'alcool à 93° et en ajoutant à cette solution 10 gouttes d'ammoniaque.

On peut de même utiliser dans ce but les dérivés diméthylés et tétraméthylés de la paraphénylène-diamine ; ainsi, en faisant une solution neutre ou acétique du dérivé tétraméthylé da la paraphénylène-diamine, qui est le plus efficace des dérivés méthylés, on

obtient une coloration bleu violet très intense si l'oxydation est faible et une coloration virant au pourpre puis au rouge et disparaissant finalement si l'oxydation est plus accentuée.

Une méthode assez pratique de dosage de l'ozone est celle qui a été proposée d'abord par Thénard et reposant sur la propriété que possède l'acide arsénieux de se transformer en acide arsénique sous l'action oxydante de l'ozone ou du permanganate de potassium. Si un excès d'une solution titrée d'acide arsénieux se trouve en contact avec de l'ozone, une partie de cet acide est oxydée et passe à l'état d'acide arsénique dont la proportion correspond précisément à la quantité d'ozone ayant produit cette transformation. Pour doser l'ozone, il suffit de mesurer la quantité d'acide arsénieux non oxydé et de déduire de cette évaluation le poids de l'acide qui a été transformé en acide arsénique : il est alors facile de calculer le poids de l'ozone qui est entré en réaction.

M. Houzeau a proposé l'emploi du papier de tournesol, coloré en rouge vineux et dont une moitié seulement est imprégnée d'iodure de potassium ; cette partie prend une teinte bleue sous l'influence de l'ozone qui, en décomposant l'iodure, donne de la potasse, tandis que l'autre moitié n'est pas altérée. Ce papier résiste à l'action de la lumière et il sert principalement à constater que l'ozone existe dans l'atmosphère.

Le procédé de dosage de l'ozone au moyen de l'arsénite de potasse repose sur la propriété que possède l'ozone de transformer l'arsénite de potasse en arséniate de potasse sous l'action oxydante de ce corps. En considérant en particulier l'action de l'ozone sur l'anhydride arsénieux, il se forme de l'anhydride arsénique, d'après la réaction :

$$3As^2O^3 + 2O^3 = 3As^2O^5.$$

Il est donc facile de déterminer la quantité d'anhydride arsénieux transformée en anhydride arsénique et d'en déduire ensuite la proportion d'ozone qui se trouvait tout d'abord dans le gaz analysé. De même, la liqueur d'arsénite de potassium est préparée de telle façon qu'un centimètre cube exige 8 millièmes de milligramme d'oxygène pur pour se transformer en arséniate de potassium.

Pour doser pratiquement l'ozone à l'aide de ce procédé, on se sert d'un appareil comprenant un barboteur mû par une pompe débitant de 80 à 240 litres d'eau par heure et, dans ce barboteur, on introduit 20 centimètres cubes de la solution titrée d'arsénite de potasse et 1 centimètre cube d'iodure de potassium à 3/100ᵉ. Le barboteur est bouché et il est muni d'un tube de platine destiné à l'arrivée de l'air et plongeant dans la solution d'arsénite de potasse. Lorsqu'on a fait traverser l'appareil par un volume connu d'air, on enlève le bouchon qui soutient le tube de platine, puis on verse 10 gouttes d'une solution saturée de carbonate d'ammoniaque, afin de faciliter la réaction; on ajoute ensuite 1 centimètre cube d'empois d'amidon à 1 p. 100. Le verre contenant la solution ainsi préparée est porté sous une burette graduée contenant une liqueur titrée d'iode; on verse alors celle-ci lentement dans le verre afin de saisir rapidement le changement de coloration et la persistance de la coloration bleue. Par un calcul fort simple auquel sont habitués les chimistes essayeurs, il est alors facile de doser la quantité d'ozone qui a pénétré dans l'appareil, c'est-à-dire celle correspondant à un volume d'air déterminé.

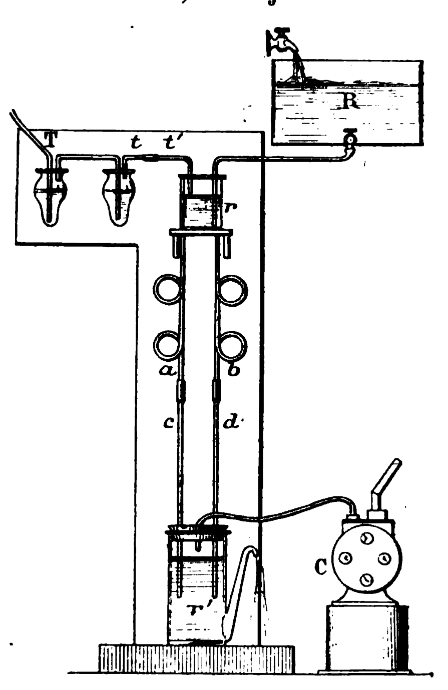


Fig. 122. — Dispositif pour le dosage de l'ozone au moyen de l'arsénite de potasse.

Dans le laboratoire de M. Albert Lévy, on se servait autrefois d'un appareil (fig. 122) comprenant deux barboteurs T et *t* reliés entre eux par des tubes de verre entrant dans les tubes de platine et maintenus par un tube de caoutchouc. Le second barboteur communiquait avec une trompe à eau R*r* et le réservoir inférieur de la trompe *r'* avec un compteur de précision C. Dans chaque barboteur à tube de pla-

tine, on introduisait 1 centimètre cube de liqueur d'arsénite de potasse $\frac{N}{200}$ étendue dans 20 centimètres cubes d'eau.

Pour doser l'ozone, on se servait du second barboteur situé près de la trompe, et on y ajoutait quelques centimètres cubes d'empois d'amidon, puis une liqueur titrée d'iode $\frac{N'}{1000}$ jusqu'à saturation, c'est-à-dire jusqu'à ce que la couleur bleue persiste après agitation du liquide. Il a été reconnu depuis que le second barboteur n'avait pas d'utilité, car il ne retenait pas d'ozone et aujourd'hui on ne se sert que d'un seul barboteur.

L'avantage de cette méthode est que l'on opère toujours sur un volume d'air parfaitement déterminé et que, de plus, l'iode mis en liberté pendant l'opération, dans la solution d'iodure de potassium qui se trouve dans le barboteur, repasse à l'état d'iodure de potassium en oxydant l'acide arsénieux.

Conditions favorables au mode de formation de l'ozone. — Rendements théoriques et pratiques. — Faisons jaillir une étincelle électrique entre deux pointes de platine placées dans un appareil en verre où l'on peut faire passer un courant d'oxygène et dosons l'ozone formé en le faisant passer à travers une solution d'iodure de potassium. L'expérience montre que les grosses étincelles ne sont pas très favorables à la production de l'ozone au point de vue du rendement et que ce sont les étincelles fines, c'est-à-dire celles qui constituent ce que nous avons appelé la pluie de feu ou l'effluve, qui produisent le plus d'ozone.

Le degré d'utilisation de l'énergie électrique dans ces expériences, c'est-à-dire le rendement utile de l'appareil, peut se calculer aisément lorsqu'on connaît le poids d'ozone formé par un nombre connu de joules, car on sait, d'après les recherches de Berthelot, que pour produire 48 grammes d'ozone, il faut une quantité d'énergie égale à 30 700 petites calories.

Si donc, nous avons une quantité de P grammes d'ozone pour une énergie de n joules, le rendement sera de :

$$R = 30.700 \times \frac{P}{48} \times \frac{1}{n \times 0.24}$$

On a donc : $$R = \frac{P}{n} \times 2670.$$

En prenant par exemple un appareil capable de donner 0,001 gr. d'ozone par seconde et par cheval-vapeur employé, le rendement sera de :

$$R = \frac{0,001}{736} \times 2670 = 0,0037.$$

Ce rendement est donc très faible, le rendement maximum que l'on peut obtenir étant voisin de 30 p. 100.

Si nous examinons maintenant dans l'obscurité un tube à ozone Berthelot relié à un excitateur et à une machine de Holtz, nous constatons que chaque fois qu'une étincelle éclate entre les deux bornes de l'excitateur, il y a production d'une lueur entre les deux lames de l'appareil. Il est du reste facile de se rendre compte de ce fait, car on sait que pour qu'une décharge disruptive éclate entre deux conducteurs, il est nécessaire qu'il existe entre ces conducteurs une différence de potentiel déterminée, qui dépend de la nature du diélectrique ; or, dans l'appareil de Berthelot, les surfaces entre lesquelles jaillit l'étincelle sont constituées par du verre.

Supposons que pour une décharge éclatant entre deux points en regard de ces deux surfaces vitreuses, la différence de potentiel soit la même que s'ils appartenaient à deux conducteurs ; appelons V cette différence de potentiel, V_1 la différence de potentiel entre les deux armatures, e l'épaisseur du verre qui correspond à une épaisseur $\frac{e}{K}$, K étant le pouvoir conducteur spécifique du verre, et e_1 l'épaisseur de la couche d'oxygène.

L'épaisseur totale du condensateur sera :

$$e_1 + \frac{e}{K} = e_2$$

et l'on aura :

$$\frac{V_1}{e_2} = \frac{V}{e_1} \quad \text{ou} \quad V_1 = \frac{e_1 + \frac{e}{K}}{e_1} V$$

Chaque fois que le potentiel correspondant à la distance explosive E sera plus grand que V, il se produira entre les lames de l'appareil la pluie de feu ; dans le cas contraire, le tube restera sombre, comme l'expérience le confirme.

On constate également que l'illumination est plus ou moins

vive quand on fait varier la résistance placée dans le circuit ; si l'on augmente la résistance, les lueurs deviennent de moins en moins visibles, et si l'on évalue en même temps le poids de l'ozone formé dans les mêmes circonstances, on remarque, ainsi que nous l'avons vu précédemment, que, pour une même distance explosive, la quantité d'ozone produite diminue lorsque la résistance augmente.

D'après M. Guntz, si l'on maintient une différence de potentiel constante entre les deux armatures, il ne se produit pas d'ozone ; dans les expériences théoriques, on se sert de machines électrostatiques ; dans les appareils industriels, on utilise des transformateurs qui permettent d'obtenir une décharge alternative, mais les phénomènes deviennent alors beaucoup plus compliqués. On a pu montrer cependant que la quantité d'ozone augmente dans de certaines limites avec le nombre des alternances du courant jusqu'à un maximum et qu'elle diminue ensuite.

La quantité d'ozone qui prend ainsi naissance dépend aussi de la rapidité de la circulation de l'air dans les appareils destinés à le produire ; en effet, avec un courant d'air suffisamment rapide, l'étincelle ne rencontre jamais d'ozone déjà formé comme dans le cas des décharges très fréquentes et par conséquent l'étincelle ne peut pas détruire l'ozone déjà formé. Mais il y a pratiquement une limite qu'il ne faut pas dépasser, car sans cela la teneur en ozone de l'air deviendrait trop petite pour qu'il soit possible de l'utiliser.

Le phénomène inverse peut avoir lieu également et les résultats être totalement renversés : quand on veut avoir au contraire une forte concentration en ozone, le courant d'oxygène doit être très lent, mais le rendement en est diminué d'autant.

MM. Hautefeuille et Chappuis, qui ont étudié la variation de l'ozoniseur Berthelot en fonction de la température et de la pression, en vue de reconnaître la proportion maxima d'ozone qu'on pouvait obtenir, ont montré que la teneur varie avec la pression, mais qu'elle augmente très rapidement lorsque la température s'abaisse : elle double lorsque la température passe de + 20° a — 23° et la limite trouvée à — 23° est en poids de 0,214. Il est donc nécessaire de maintenir la température aussi basse que pos-

sible dans tous ces ozoniseurs, car l'énergie électrique qui disparaît dans l'appareil sans donner d'ozone se retrouve sous forme de chaleur qui, en échauffant les parois de l'appareil, en diminue le rendement d'une façon appréciable.

D'après les calculs de Berthelot, la chaleur dégagée par l'oxydation de l'acide arsénieux par une molécule d'ozone ou 24 grammes est de 34,4 calories. Si l'on retranche de ce dernier nombre, le nombre 19,6 qui représente la quantité de chaleur dégagée par l'oxydation de l'acide arsénieux par l'oxygène libre, on obtient la chaleur dégagée par la transformation de l'ozone en oxygène ordinaire. Par conséquent, pour former 24 grammes d'ozone, il est nécessaire de produire une quantité de chaleur égale à 14,8 calories.

La formation d'un gramme d'ozone exige par conséquent une dépense de travail égale à :

$$\frac{14{,}8 \times 42{,}5}{24} = 262 \text{ kilogrammètres.}$$

Un cheval-heure, c'est-à-dire 270 000 kilogrammètres pourra donc fournir théoriquement 1 030 grammes d'ozone, ce qui donne un rendement de 24,72 gr. d'ozone par jour. Si l'énergie nécessaire à cette transformation de l'oxygène en ozone était fournie exclusivement par de l'électricité, il n'y aurait à envisager, pour l'établissement du prix de revient de l'ozone, que la dépense relative au courant électrique. Mais il ne peut en être ainsi en pratique, étant donné que les machines électriques sont presque toujours accouplées à des machines à vapeur qui exigent une grande consommation de combustible. De plus, le rendement pratique des ozoniseurs est loin d'atteindre le rendement prévu par le calcul, d'après les éléments qui entrent en jeu dans cette fabrication, toute l'énergie électrique mise en jeu n'étant pas employée efficacement à la transformation de l'oxygène en ozone.

Le rendement pratique peut, dans quelques cas rares et avec des ozoniseurs perfectionnés, atteindre 40 p. 100 du rendement théorique ; mais en règle générale, ce rendement ne peut guère être supérieur à 20 p. 100 ; parfois même, on n'obtient à peine 2 p. 100 du rendement théorique ; un rendement moyen est celui

de 15 p. 100, correspondant à 155 grammes environ d'ozone par cheval-heure.

Les principales causes qui influent sur ce rendement pour le diminuer sont principalement : la température, la teneur de l'air ou de l'oxygène en ozone, la présence dans ces gaz d'une certaine quantité de matières étrangères, l'oxydation de certaines pièces métalliques dans l'appareil générateur d'ozone et aussi l'humidité qui règne dans l'air ou l'oxygène.

Pénétrons maintenant un peu plus en avant dans l'étude du phénomène et insistons particulièrement sur les influences exercées en plus ou en moins par les différents facteurs qui entrent dans cette préparation en attachant une importance spéciale à celles qui, au point de vue des applications industrielles de l'ozone, méritent d'être étudiées.

Influence du voltage sur la production de l'ozone. — La loi qui exprime la manière dont progresse la richesse en ozone de l'oxygène soumis, pendant des durées croissantes, à l'influence de l'effluve, est la même quel que soit le voltage employé, pourvu que celui-ci reste constant pendant toutes les mesures constituant une même série d'expériences. Les choses sont un peu différentes lorsqu'on étudie l'influence de la grandeur du voltage sur la rapidité de la formation de l'ozone.

Si l'on soumet l'oxygène à l'action de l'effluve sous des différences de potentiel croissantes, on constate d'abord que la production de l'ozone ne s'effectue pas d'une manière sensible ; à partir d'un certain voltage, variable avec les dimensions du tube ozoniseur employé, mais s'élevant toujours à plusieurs milliers de volts, l'ozone commence à se former ; si l'on continue alors à augmenter lentement le potentiel, on constate que la puissance de l'appareil, au point de vue de la formation de l'ozone, augmente très rapidement, ainsi que l'a démontré expérimentalement M. Chassy.

En se servant comme appareil de mesure d'électromètres et de voltmètres très sensibles et comme source d'énergie électrique d'un alternateur de 50 périodes alimentant une grosse bobine de Ruhmkorff, on peut réaliser un dispositif se prêtant parfaitement à l'étude de ces phénomènes.

Le voltage auquel l'ozone commence à se former d'une façon très appréciable est caractérisé par la formation d'effluves ; pour un voltage supérieur d'environ 40 p. 100 au précédent, la décharge se produit sous forme de pluie de feu ; quoique le passage entre les deux sortes de phénomènes ne soit pas très facile à préciser, il y a là cependant deux phases qui peuvent servir avantageusement à établir la loi de formation de l'ozone.

Pendant la seconde phase du phénomène, celle qui correspond à la pluie de feu, la loi obtenue est très simple, et M. Chassy l'énonce de la manière suivante : « *La puissance de production de l'ozone est proportionnelle au carré de la différence de potentiel qui existe entre les armatures* ». Pendant la première phase, c'est-à-dire pour les voltages les plus faibles capables de produire de l'ozone, cette loi du carré n'existe plus. En essayant, pour cette phase, de représenter l'influence du voltage en fonction de la différence entre ce voltage et le voltage initial, M. Chassy n'a pu du reste rien obtenir de simple. D'ailleurs, dans la loi considérée comme rigoureuse pour la seconde phase, il s'agit du carré de la tension utilisée dans l'expérience et non du carré d'une différence de deux tensions. Bien qu'il soit difficile de saisir exactement à quel moment commence la loi du carré, il est cependant certain que cette loi s'applique ensuite indéfiniment pour les différences de potentiel de plus en plus élevées.

Comme exemple d'une série d'expériences relatives à cette question, nous mettrons sous les yeux du lecteur les quelques chiffres ci-dessous ; dans ce tableau, V représente la différence de potentiel efficace évaluée en milliers de volts, P la puissance d'ozonification établie expérimentalement et P' la puissance d'ozonification calculée en vertu de la loi des carrés de M. Chassy :

V — 9	11,18	11,82	12,5	16,5	20,4	26,00	41
P — 0	0,55	0,73	0,86	1,58	2,40	3,70	9,90
P' — 0	0,72	0,80	0,89	1,56	2,39	3,88	9,65

On voit donc, dans cet exemple, que la loi des carrés s'applique au-dessus de 12 000 volts efficaces avec une grande régularité, la concordance entre les valeurs de P et de P' étant presque parfaite, à partir de cette limite inférieure.

« Il est probable, dit M. Chassy, que cette loi n'est pas empirique et qu'elle s'applique aux tensions supérieures à celles dont je dispose dans mes expériences. Il me semble que l'on doit concevoir de la façon suivante cette bizarerie apparente d'une loi qui serait exacte et qui ne s'appliquerait pourtant pas dans toute l'étendue de l'échelle. Puisqu'on constate expérimentalement que la décharge ne commence nettement qu'à partir d'un certain voltage, il faut en conclure qu'il y a une résistance spéciale, une inertie inconnue du diélectrique que je ne saurais définir, mais qu'il s'agit d'abord de vaincre et qui trouble, au commencement, l'expression mathématique du phénomène. Dès que la décharge est un peu intense, il faut admettre, pour expliquer la simplicité de la loi énoncée, que l'influence de cette inertie diminue de plus en plus pour devenir sensiblement nulle à partir d'une tension suffisante. »

Au point de vue du rendement, il convient d'opérer toujours avec des tensions supérieures de 40 p. 100 environ au voltage le plus faible capable de produire de l'ozone; cette dernière tension est du reste facile à déterminer puisqu'elle correspond au passage des deux sortes de phénomènes, comme nous l'avons vu. Mais il est inutile d'opérer avec des tensions supérieures, la quantité d'ozone obtenue croissant, en effet, d'une façon simplement proportionnelle à l'énergie débitée par la source de courant électrique.

Influence de la fréquence. — Un ozoniseur étant un véritable condensateur, la décharge qui le traverse est oscillante; elle peut donc être représentée par les courbes oscillatoires $M_1R'_1$ et $M_2R'_2$ (fig. 123), indiquant qu'elle est très courte par rapport à la durée d'une demi-période M_1M_2. Entre la fin d'une série d'oscillations et le commencement d'une série nouvelle, il s'écoule un temps R'_1M_2 pendant lequel l'ozoniseur n'est le siège d'aucun travail effectif. Le transformateur ne travaille donc que pendant un temps très court par rapport au temps pendant lequel le courant primaire y passe.

Si l'on arrive à rendre nul R'_1M_2, le mouvement vibratoire ne s'éteindra pas dans l'appareil et le rendement en ozone sera considérablement augmenté.

Il suffit donc, pour diminuer ou supprimer la période d'inaction R'_1M_2, d'augmenter la *fréquence* du courant, ce qui a pour effet d'augmenter le rendement en ozone sans augmenter considérablement et proportionnellement la puissance de la machine. Ceci

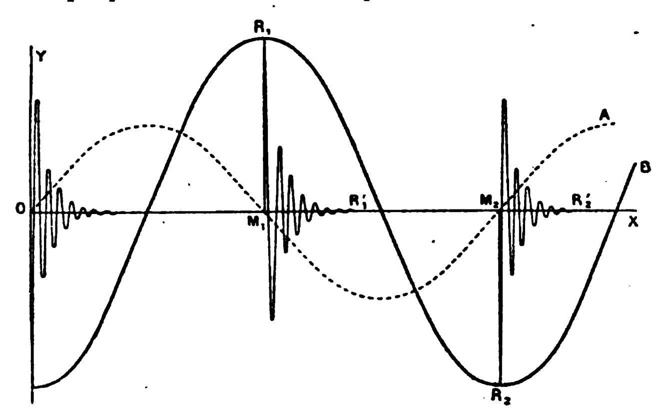


Fig. 123. — Influence de la fréquence du courant sur la production de l'ozone.

revient à dire que le rendement en ozone est proportionnel au nombre de périodes du courant alternatif utilisé par actionner l'ozoniseur.

Influence de la pression. — Les recherches de Hautefeuille et Chappuis ont établi que si l'on diminue la pression de l'oxygène soumis à l'action de l'effluve, la production de l'ozone est relativement ralentie. M. Chassy, qui a entrepris une étude complète de ce phénomène, a fait remarquer qu'il convient, pour cette étude, de distinguer deux ordres de faits bien différents : la rapidité initiale de la formation d'ozone et la limite atteinte lorsque la quantité d'ozone produite cesse d'augmenter. En effet, la vitesse de formation de l'ozone décroît peu à peu à mesure que la proportion d'ozone augmente, pour tendre vers zéro quand on s'approche de la limite. Cette vitesse dépend de la tension électrique, mais la limite, c'est-à-dire la proportion maxima d'ozone que l'on peut obtenir n'en dépend pas, pourvu que, bien entendu, on ait dépassé la tension critique au-dessous de laquelle la formation de l'ozone n'est pas possible.

Pour étudier la variation du rendement de l'ozone en fonction

de la pression, on se sert d'un ozoniseur du même genre que celui de Berthelot et communiquant avec l'une des branches d'un manomètre différentiel à acide sulfurique ; l'autre branche du manomètre est en relation avec une ampoule fermée, placée à proximité du tube à ozone, dans un grand bain liquide. Lorsqu'on remplit cet appareil d'oxygène et qu'on diminue la pression, l'ozoniseur et l'ampoule communiquent ensemble par un tube à robinet, afin que la pression initiale soit la même dans ces deux récipients. Avant de mettre l'appareil en fonctionnement, c'est-à-dire avant de faire passer l'effluve, on interrompt cette communication, et pour connaître le volume d'ozone formé, il suffit de consulter le manomètre et de prendre note de ses indications. Le bain et l'ampoule compensatrice ont pour but d'éviter les corrections provenant de la température ou de la pression extérieures.

Si l'on fait varier la pression intérieure depuis 1 atmosphère jusqu'à 1 centimètre de mercure, en ayant soin de maintenir toujours constante la haute tension qui alimente le tube à ozone, on constate que la quantité d'ozone formée par une première action de l'effluve, agissant pendant un temps donné et suffisamment court pour qu'on reste dans la période initiale, décroît en même temps que la pression, mais beaucoup plus lentement. Ainsi, si l'on passe de la pression ordinaire, c'est-à-dire celle égale à 76 centimètres de mercure, à 10 centimètres de mercure, cette quantité initiale diminue seulement de la moitié environ de sa valeur primitive.

La concentration étant définie par le rapport de la quantité d'ozone à la quantité totale d'oxygène fourni à l'appareil, on conclut de cette expérience qu'une action de courte durée produit une concentration d'ozone d'autant plus accentuée que la pression est plus faible ; c'est ainsi qu'à la pression de 10 centimètres de mercure, la concentration obtenue dans l'action initiale est près de 4 fois plus grande que la concentration analogue à la pression 76.

Si maintenant, nous prolongeons l'action de l'effluve, la concentration augmente, comme cela doit être naturellement, mais, cette fois, d'autant plus lentement que la pression est plus faible et à un tel point que si l'on considère la concentration limite correspondant à une température donnée, on constate qu'elle diminue

en même temps que la pression, quoique plus faiblement. A la pression de 10 centimètres de mercure et à la température de 15°, elle serait environ la moitié de la concentration limite à la pression de 76 centimètres de mercure ; la quantité totale maxima d'ozone produite à cette pression serait donc environ 15 fois plus petite qu'à la pression 76.

Le fait le plus intéressant a lieu aux pressions inférieures à 6 centimètres environ. On remarque d'une façon très nette et tout en maintenant constante la tension entre les armatures liquides, qu'il n'y a pas production d'ozone, quelle que soit la durée de l'expérience.

Ceci prouve donc que la décharge électrique à la pression de quelques centimètres ne donne pas lieu aux mêmes effets chimiques que la décharge à une pression plus élevée ; il y a donc une transition brusque entre les modes d'action.

Au voisinage de la pression où le phénomène commence à se manifester, on passe sans liaison apparente du régime où se produit l'ozone au régime où sa formation n'a pas lieu ; mais à 6 centimètres de pression, l'ozone ne se produit pas du tout.

D'après M. Chassy, la décharge à ces basses pressions ayant l'aspect d'une lueur uniforme analogue à celle qui se produit dans les tubes de Geissler à vide un peu poussé, on peut dire que cette différence dans les actions chimiques correspond au changement d'aspect lumineux du tube à vide soumis à l'essai.

Cette expérience, qui est d'une grande importance au point de vue du mode de formation de l'ozone, permet de supposer que la décharge résulte du mouvement des ions ; la vitesse que ceux-ci acquièrent sous l'influence du champ est d'autant plus grande que le vide est plus parfait et on peut admettre que la formation de l'ozone serait due au choc des ions contre les molécules d'oxygène, d'où il ressort que l'ozone ne se forme plus lorsque la vitesse des ions dépasse une certaine limite.

Rapports existant entre le rendement en l'ozone et la nature des électrodes. — Action de la température sur la transformation de l'oxygène en ozone. — Lorsqu'on emploie pour la décharge

une pointe négative, la quantité d'ozone produite par ampère-minute croît avec le temps et passe, d'après M. Warburg, de 2 450 à 3 450 grammes par ampère-minute en l'espace de trois heures et demie ; de même le rendement augmente avec l'intensité du courant. Pour 8,83 micro-ampères, la production est de 2 910 et pour 52,3 micro-ampères, de 5 700. M. Warburg explique la plus grande efficacité d'une cathode pointue en supposant que les électrons produits rencontrent plus de molécules d'oxygène quand ils sont émis par une pointe incandescente que lorsqu'ils provienent d'une électrode de forme différente. Avec quelque habitude, il est même possible de prévoir le rendement d'une étincelle d'après son apparence.

Lorsqu'on remplace l'oxygène par l'air, dans l'appareil à ozone, la quantité de ce gaz produite par la décharge négative est cinq fois moins considérable que précédemment. Comme règle pratique, il y a donc avantage à se servir d'une pointe positive lorsqu'on désire préparer l'ozone au moyen de l'air atmosphérique, et dans tous les cas le courant continu semblerait plus avantageux que le courant alternatif, quoique celui-ci soit le plus généralement employé dans cette fabrication.

Pour étudier l'influence de la température dans la production de l'ozone, MM. Fischer et Braehmer ont placé dans l'air liquide des fils de platine portés à l'incandescence par le courant d'une batterie d'accumulateurs. On remarque alors pendant que l'air liquide se vaporise violemment, que les gaz dégagés présentent nettement l'odeur de l'ozone. Si l'on arrête l'expérience, on constate que l'air liquide est parfaitement clair, qu'il sent l'ozone et que les papiers réactifs s'y colorent nettement. Il est donc possible de préparer de l'ozone en disposant un fil de platine incandescent dans l'air liquide.

Lorsqu'on cherche à effectuer la même opération dans l'oxygène liquide pur, on ne peut maintenir le fil de platine à l'état d'incandescence que pendant quelques secondes, car peu de temps après le passage du courant, ce fil est rompu par suite d'une pulvérisation produite en un point de la section du fil ; mais si l'on protège le fil de platine par une couche composée d'une sorte d'émail, on peut le maintenir incandescent pendant une minute environ dans l'oxy-

gène liquide et il se produit encore cette fois-ci une certaine quantité d'ozone.

Pour opérer à des températures plus élevées, on peut se servir de bâtonnets de Nernst; en employant une différence de potentiel de beaucoup supérieure à la différence de potentiel normale, il se produit encore de l'ozone aussi bien dans l'air liquide que dans l'oxygène liquide pur.

Enfin, pour obtenir un échauffement encore plus considérable, on fait jaillir un arc voltaïque dans l'air liquide, l'arc jaillissant entre deux pointes de platine; il se produit encore de l'ozone mais en même temps une grande quantité d'oxydes d'azote.

MM. Fischer et Braehmer ayant pensé que la production de l'ozone pouvait être due à l'action de la lumière ultra-violette ont cherché à résoudre cette question de la façon suivante : ils ont placé dans un petit tube de quartz à parois minces un bâtonnet de Nernst et ils ont vidé ce tube jusqu'à une pression de 10 millimètres afin d'empêcher l'absorption possible des rayons ultra-violets par les gaz contenus dans le tube. Le tout ayant été placé dans l'air liquide, aucune trace d'ozone ne put y être décelée, après une heure d'expérience, tandis qu'on obtenait au contraire des quantités très appréciables d'ozone en disposant dans l'air liquide un tube de Geissler en quartz contenant de l'hydrogène sous une pression de 3 millimètres.

L'ozone produit par les méthodes précédentes est donc dû à un phénomène thermique et non photochimique, ce qui montre l'accord entre cette manière de voir et ce que nous avons déjà indiqué plus haut au sujet de l'action de l'étincelle électrique dans cette préparation.

Influence des gaz étrangers sur la production de l'ozone. — Les gaz qui peuvent accompagner l'oxygène lorsqu'on soumet celui-ci à l'effluve dans le but de le transformer en ozone, ont une grande influence dans cette préparation, car, suivant leur nature et leur composition, ils peuvent contrarier plus ou moins les résultats quant à la pureté du produit définitif et au rendement de celui-ci en ozone.

Lorsque l'ozone est produit au moyen d'oxygène pur, on obtient

toujours un rendement plus élevé que si c'était l'air qui avait servi à cette préparation, mais le résultat est toujours en rapport avec le type d'ozonizeur employé.

Le chlore et ses composés ont une mauvaise influence sur le rendement, car, outre l'ozone ou l'oxygène ozonisé pur, on obtient une quantité plus ou moins grande de composés oxygénés du chlore qui nuisent à ses propriétés ; de même, les composés oxygénés de l'azote qui prennent naissance lorsqu'on fait passer des décharges électriques dans l'air, dans le but de produire de l'ozone, ont une nature variable suivant la température à laquelle on opère. Ainsi, en soumettant de l'air à 0° à des décharges silencieuses assez espacées pour empêcher l'échauffement, on constate que l'air éprouve une grande contraction correspondante et même une polymérisation allant jusqu'à 98 p. 100 de l'oxygène en ozone ; cette transformation est d'autant plus complète que l'air est plus humide. Cette grande contraction n'est du reste que passagère, car une augmentation de volume lui fait suite presque immédiatement, et en fin de compte, le volume redevient presque égal à ce qu'il était au début.

Les expériences de Berthelot ont de plus montré que l'hydrogène et l'oxygène n'entraient pas en combinaison sous l'influence de l'effluve à faible tension. Hautefeuille et Chappuis ont constaté, d'un autre côté, qu'à des pressions et à des températures identiques, il se formait plus d'ozone par l'action de l'effluve, lorsque celle-ci agissait sur un mélange d'hydrogène et d'oxygène que lorsqu'elle agissait sur un mélange d'azote et d'oxygène.

Le chlore semble s'opposer totalement à la formation de l'ozone, car une très faible quantité de cet élément introduit dans de l'oxygène ozonisé amène la disparition complète de l'ozone pendant l'électrisation et ce retour à l'état initial s'effectue pendant une période de temps égale à celle qui avait été nécessaire pour le produire : il y a sans doute formation d'un composé oxygéné du chlore, instable et capable de se détruire par des causes diverses une fois qu'il est formé.

L'anhydride carbonique CO^2 augmente le rendement et ce fait peut s'expliquer de la façon suivante : l'étincelle électrique agissant sur ce corps comme la chaleur le dissocie en oxyde de

carbone et oxygène et il en résulte probablement une polymérisation de ce dernier gaz. Celui-ci ainsi transformé en ozone ne peut donc qu'augmenter la quantité totale d'ozone produite, l'oxygène donnant déjà tout ce qu'il peut produire et l'anhydride carbonique augmentant cette proportion par son oxygène également.

Propriétés physiques de l'ozone. — L'ozone est un gaz paraissant incolore sous une faible épaisseur, mais possédant en réalité une couleur bleue qui rappelle celle du ciel. Pour se rendre compte de ce fait, il suffit d'interposer entre l'œil et une surface blanche un tube long de 2 mètres environ, traversé par un courant très lent d'oxygène ozonisé produit par un appareil Berthelot : la couleur bleue de ce gaz ressort d'autant mieux que la longueur du tube est plus grande, chaque couche ajoutant sa couleur faible à celles qui la suivent ou la précèdent, de sorte que l'ensemble donne une teinte bleue très marquée.

L'ozone possède une odeur forte et pénétrante, comparable à celle de certains composés nitreux ou à celle de certains composés du phosphore. C'est du reste l'odeur de l'ozone que l'on reconnaît si facilement lorsqu'on se promène au grand air après les temps d'orages ; de même, dans le voisinage des bobines d'induction en marche ou des résonateurs à haute fréquence, c'est cette odeur caractéristique qui semble changer la nature de l'atmosphère. Respiré même en faible proportion, ce gaz provoque l'inflammation des muqueuses et des bronches.

La densité de l'ozone est de 1,656. Un tube de 2 mètres de longueur rempli d'oxygène ozonisé et placé entre une flamme et un spectroscope, présente dans la partie visible du spectre, onze bandes obscures, dont quelques-unes coïncident avec des bandes d'absorption dues à l'atmosphère et diffèrent de celles produites par la vapeur d'eau. Si l'on comprime fortement l'ozone, il se décompose instantanément en produisant une forte détonation accompagnée d'un éclair jaunâtre.

Becquerel a étudié le magnétisme de l'ozone, et pour cela il s'est servi d'un gros électro-aimant sur lequel était placée une balance de torsion enfermée dans une éprouvette verticale en verre où l'on pouvait faire le vide et introduire l'ozone. Le fil de

torsion avait 32 centimètres de longueur : il était en or et contenait un petit tube de verre rempli d'air, mais fermé à ses deux extrémités. Becquerel a pu ainsi établir que l'ozone est plus magnétique que l'oxygène et que le rapport du magnétisme spécifique de l'ozone à celuì de l'oxygène est beaucoup plus grand que le rapport du poids spécifique de ces deux substances.

Quant à la phosphorescence de l'ozone, elle a été souvent mise en évidence. M. Otto a pu constater que l'ozone produisait des phénomènes lumineux en aspirant de l'air ozonisé par une trompe à eau : il y avait une lueur très vive dans la trompe et cinq ou six secondes après sa sortie, l'eau conservait sa phosphorescence. On arrive à un résultat analogue en introduisant dans un récipient cylindrique de l'oxygène ozonisé contenant environ de 40 à 50 milligrammes d'ozone par litre, puis de l'eau ordinaire. En portant le tout dans une chambre obscure, on obtient par agitation une lueur qui persiste pendant plusieurs secondes. Il est facile de reconnaître que ce sont les matières organiques qui produisent cette action ou plutôt qui la reçoivent, car la luminosité ne se produit pas si l'on remplace l'eau ordinaire par de l'eau pure. Bien plus, en agitant plusieurs fois le premier tube, la luminosité disparaît complètement pour reparaître ensuite si l'on remplace l'eau ordinaire qui vient de servir par une nouvelle quantité d'eau de même nature.

Solubilité de l'ozone. — L'ozone est soluble dans l'eau qui acquiert son odeur et ses propriétés ; son coefficient de solubilité à 0° est de 0,641, c'est-à-dire treize fois plus grand que celui de l'oxygène. Cette solubilité a longtemps été contestée, mais il est facile de la vérifier lorsqu'on recueille de l'ozone concentré sur la cuve à eau : après un certain temps, l'eau de la cuve exhale une forte odeur d'ozone. Il en est de même de l'eau qu'on laisse pendant un temps suffisant au contact de ce gaz dans un flacon qui le contient.

On reconnaît cette odeur d'une façon beaucoup plus nette lorsqu'on transvase l'eau ozonisée dans un ballon, au moyen d'un siphon. Le gaz qui s'échappe de cette eau possède, outre l'odeur, tous les caractères de l'ozone : il oxyde l'argent et le mercure,

forme des précipités de peroxydes avec les sels de cobalt et de manganèse en dissolution et donne avec l'éther de l'eau oxygénée.

On peut arriver à des résultats analogues avec de l'eau ozonisée, mais plus difficilement; aussi l'eau oxygénée ne se forme avec l'éther et l'eau ozonisée que si la quantité d'ozone dissoute est assez grande; mais faut-il encore prendre certaines précautions pour arriver à un bon résultat.

M. l'abbé Mailfert à qui l'on doit d'avoir étudié le caractère de solubilité de l'ozone, s'est servi, pour obtenir cette réaction, d'un tube contenant de 50 à 60 centimètres cubes que l'on remplissait d'eau ozonisée; rejetant ensuite quelques centimètres de cette eau et versant une petite quantité d'éther et d'acide chromique, on bouchait le tube avec le doigt et on le renversait deux ou trois fois sans agiter : la coloration bleue de l'éther apparaissait alors, indiquant la présence de l'eau oxygénée.

Pour étudier la solubilité de l'ozone dans l'eau en fonction de la température, on dose directement l'ozone dissous dans l'eau et l'ozone non dissous qui reste dans le mélange gazeux au-dessus de la solution. Le rapport de ces deux quantités d'ozone, préalablement ramenées au même volume, indique sa solubilité à la température à laquelle on opère.

M. Mailfert a utilisé pour cela le dispositif suivant : on se servait de deux flacons ordinaires de 2 à 5 litres de capacité, bouchés à l'émeri et de ballons de forme ovoïde de 3 à 4 litres, continués à leurs extrémités par deux tubes munis de robinets; l'un des tubes, terminé par un entonnoir, permettait de remplir le ballon, d'abord d'eau, puis d'ozone. Ces flacons ou ballons, une fois remplis d'eau distillée, étaient placés sur la cuve à eau et l'on y faisait arriver de l'ozone très concentré (0,080 gr. à 0,120 gr. par litre) obtenu avec l'appareil Berthelot. Une fois remplis d'ozone jusqu'aux deux tiers environ, on les plaçait dans un endroit peu éclairé en les couchant; de temps en temps on les retournait et on les agitait doucement pour renouveler la surface de l'eau. Après plusieurs jours d'attente, on faisait écouler l'eau dans un flacon où avait été introduite d'avance une quantité de liqueur arsénieuse suffisante pour détruire tout l'ozone dissous. Il est clair qu'en se servant de la méthode de

Thénard, il était dès lors facile de calculer la quantité d'ozone dissoute dans l'eau. Pour connaître la quantité d'ozone contenue dans le mélange non dissous, on introduisait dans celui-ci la quantité nécessaire de la même liqueur arsénieuse; les résultats obtenus avec les ballons ou les flacons ont été très sensiblement les mêmes.

Le tableau ci-dessous qui résume ces expériences, nous montre, dans la dernière colonne de droite, le rapport des deux poids d'ozone contenus dans l'eau et dans le gaz non dissous, c'est-à-dire le coefficient de solubilité de l'ozone pour chaque température :

TEMPÉRATURES	OZONE dissous dans 1 litre d'eau.	OZONE dissous dans 1 litre du mélange gazeux.	COEFFICIENTS de solubilité de l'ozone.
	mgr.	mgr.	
0°	39,4	61,5	0,641
6°	34,3	61	0,562
11°,8	29,9	59,6	0,500
15°	25,9	56,8	0,456
19°	21	55,2	0,381
32°	7,7	39,5	0,195
40°	4,2	37,6	0,112
55°	0,6	19,2	0,031
60°	0,0	12,3	0,000

Avec les chiffres indiqués dans ce tableau, il est facile de tracer la courbe de solubilité de l'ozone. A la pression de 76 centimètres, l'eau dissoudrait donc à 0° près des deux tiers de son volume d'ozone et vers 12° la moitié, c'est-à-dire environ quinze fois plus que l'oxygène dans les mêmes conditions de température et de pression.

Quant à la solubilité de l'ozone dans l'eau acidulée, elle augmente à partir de 20° ou 25°, mais jusque vers 20°, le coefficient de solubilité est le même qu'avec l'eau pure ; à la température de 30°, il est de 0,240 ; à 42°7, de 0°174, un litre d'eau contenant dans ces deux cas, 0,7 centimètre d'acide sulfurique. A la température de 49°, il est de 0,156, un litre d'eau contenant 0,9 cm³ d'acide sulfurique.

Nous verrons plus loin quelles sont les conséquences pratiques

que l'on peut tirer de cette solubilité et de quelle manière on peut l'utiliser, aussi bien dans la stérilisation de l'eau que dans l'assainissement en général.

Ozone liquide. — MM. Hautefeuille et Chappuis ont, les premiers, obtenu, en 1882, l'ozone à l'état liquide sous forme d'une masse bleu indigo foncé. Dans leurs expériences, ils se sont servis de l'appareil à compression de Cailletet qui permet d'arriver à des résultats très satisfaisants. Le gaz était tout d'abord produit par un appareil à effluves de Berthelot où l'oxygène pénétrait par un robinet à trois voies. Il subissait alors l'action de la décharge électrique afin de se transformer en ozone, puis il pénétrait dans l'éprouvette de l'appareil à compression au moyen d'un conduit latéral. De plus, afin d'effectuer cette production d'ozone à basse température, les deux appareils, c'est-à-dire l'appareil à effluves et l'appareil à compression étaient séparément plongés dans un vase contenant du chlorure de méthyle.

On commençait par faire le vide dans tout le système d'appareils, puis l'oxygène envoyé dans le tube à effluves y était maintenu un quart d'heure ; on obtenait de cette façon 20 p. 100 d'ozone en poids. Cet oxygène fortement ozonisé était envoyé en plusieurs fois dans l'éprouvette et l'on retirait ensuite celle-ci du chlorure de méthyle après l'avoir séparée de l'appareil à effluves par un trait de feu. L'éprouvette portée alors dans l'appareil à compression était réouverte sous le mercure ; le tube capillaire étant maintenu à la température de — 23° et, le gaz étant comprimé lentement dans l'éprouvette, on obtenait finalement un liquide possédant une coloration bleu d'azur s'accentuant au fur et à mesure que le volume primitif de la masse gazeuse diminuait. A plusieurs atmosphères de pression, cette couleur devient bleu indigo.

En adoptant un dispositif à peu près analogue au précédent, mais en faisant plonger la branche descendante de l'éprouvette dans un jet de chlorure de méthyle liquide, qui permet d'abaisser la température jusqu'à 100 degrés au-dessous de zéro, MM. Hautefeuille et Chappuis ont pu liquéfier l'ozone en gouttelettes bleu indigo.

En 1887, M. Olzewski a effectué les premières expériences rela-

tives à la détermination de la température d'ébullition de l'ozone liquide. Après avoir liquéfié ce gaz dans un tube refroidi à — 184°,4 par l'oxygène liquide en ébullition sous la pression atmosphérique, ce physicien a constaté que l'ozone n'entrait en vapeurs que très lentement lorsqu'on portait le tube dans l'éthylène liquide refroidi à — 140° ; mais il se vaporise très rapidement lorsque la température de l'éthylène se rapproche beaucoup de son point d'ébullition. M. Olzewski en a conclu que la température d'ébullition de l'ozone liquide devait être voisine de — 106°.

Pour déterminer cette température d'une façon plus précise, M. Troost s'est servi comme appareil thermométrique d'un couple fer-constantan fournissant une courbe donnée par la température de la glace fondante, par les points d'ébullition du chlorure de méthyle seul ou traversé par un rapide courant d'air, par la température du mélange d'acide carbonique solide et de chlorure de méthyle, par le point d'ébullition du protoxyde d'azote, par celui de l'éthylène liquide, par le point de fusion de l'éthylène solide et enfin par le point d'ébullition de l'oxygène liquide à la pression atmosphérique. Il était donc facile, au moyen de ce dispositif, d'évaluer les températures avec une grande précision.

L'ozone, une fois liquéfié, se rassemblait en gouttelettes d'apparence huileuse ne mouillant pas le verre et il descendait dans le bas du tube au fond duquel on avait placé d'avance l'une des soudures du couple thermo-électrique, l'autre soudure étant placée dans la glace fondante.

Pour déterminer la température d'ébullition de l'ozone liquéfié, on abaissait le bain d'oxygène liquide, de manière que sa surface libre soit à plus de 3 centimètres au-dessous de l'extrémité inférieure du tube où l'ozone était réuni, et l'on notait les déviations successives indiquées par un galvanomètre Deprez-d'Arsonval. La déviation diminua d'abord lentement, puis demeura fixe pendant toute la durée de l'ébullition de l'ozone liquide, diminua de nouveau et très rapidement jusqu'à ce que la soudure du couple eût atteint la température de l'oxygène gazeux en ce point.

La déviation stationnaire, reportée sur la courbe que l'on obtient ainsi, correspond à une température égale à — 119°. Si l'on répète plusieurs fois l'expérience sur des quantités variables de liquide,

on obtient toujours le même résultat. On peut donc conclure de ces déterminations que la température indiquée est bien celle de l'ébullition de l'ozone liquide, à la pression atmosphérique.

L'oxygène liquide n'est pas ozonisé ; mais si l'on fait passer ce gaz dans un tube traversé par une décharge électrique en même temps qu'on le refroidit à — 100°, cet oxygène liquide est transformé en ozone. Le tube employé, dans lequel la pression est inférieure à la tension de vapeur de l'oxygène liquide, étant plongé dans ce dernier corps, on voit l'ozone former une buée bleuâtre sur la paroi du tube lorsqu'on fait passer les décharges, et la tension diminuer jusqu'à 1/10 de millimètre. Cette dernière valeur pourrait donc être considérée comme la tension de vapeur de l'ozone à la température de 100° au-dessous de zéro. En amenant constamment de l'oxygène dans un appareil solidement constitué, on peut ainsi obtenir une production continue d'ozone ; l'oxygène ayant une tension de vapeur supérieure ne se dépose pas avec l'ozone. Ce dernier corps ainsi obtenu n'est pas explosible à cette température.

Propriétés chimiques de l'ozone. — La plupart des applications de l'ozone sont en rapport étroit avec les propriétés chimiques de ce corps qui, par la facilité qu'il a de céder son oxygène, se prête à une multitude de réactions chimiques des plus intéressantes.

L'ozone formé avec absorption de chaleur se décompose à 250° quand il est suffisamment desséché ; lorsqu'il est humide, sa décomposition se produit à 100°. Ses propriétés oxydantes sont bien supérieures à celles de l'oxygène ordinaire. Il dégage en se décomposant 30,7 calories qui s'ajoutent à la quantité de chaleur que fournit l'oxydation par l'oxygène ordinaire.

1° *Action de l'ozone sur les métalloïdes et leurs composés.* — L'oxygène ozonisé agissant sur de la vapeur d'iode ou l'effluve agissant sur l'iode, transforme ce dernier en une poudre blanchâtre ou jaunâtre qui est de l'acide iodique I^2O^5 ; dans certains cas, on peut obtenir aussi de l'acide hypo-iodique IO^2 ou, lorsque le passage du courant d'ozone a lieu rapidement dans un ballon renfermant de l'iode porté à la température de 450° environ, une matière pulvérulente jaune claire qui est de l'anhydride iodeux I^2O^3.

Le brome, soumis à l'action de l'ozone, donne de l'acide bromique; le bromure de potassium et l'ozone donnent la réaction suivante :

$$2KBr + O^3 + H^2O = 2KOH + 2O + 2Br,$$

dans laquelle le brome est mis en liberté avec formation de potasse.

Le chlore passe de même à l'état d'acide chlorique, et, avec certaines chlorures, on obtient parfois des décompositions en chlore et en métal correspondant à celui du sel considéré. Les chlorures de potassium et de sodium donnent des chlorates. Avec l'acide chlorhydrique, il se dégage du chlore tandis que l'hydrogène mis en liberté se combine à l'ozone pour former de l'eau :

$$6ClH + O^3 = 3H^2O + 6Cl.$$

Quant à l'action de l'ozone sur l'eau ordinaire et l'eau oxygénée, elle est des plus importantes, car elle permet de se servir de l'ozone comme un grand producteur d'oxygène; nous étudierons cette action dans le paragraphe réservé aux applications industrielles de ce corps.

Si l'on fait passer un courant d'ozone bien sec sur du soufre également sec, il ne se produit pas d'attaque, mais si l'opération s'effectue en présence de l'eau, il se forme de l'acide sulfurique. Si elle a lieu en présence de potasse ou de soude, il se forme finalement du sulfate de potassium ou de sodium et de l'eau. La réaction qui se produit entre le sulfure de plomb et l'ozone, c'est-à-dire la transformation de ce sulfure en sulfate, permet d'utiliser l'ozone pour le blanchiment de certaines peintures au plomb noircies par les émanations d'hydrogène sulfuré. Les sulfites et les hyposulfites alcalins sont également transformés en sulfates.

Tandis que l'oxygène reste inactif en présence de l'anhydride sulfureux si l'on ne fait pas intervenir une substance de contact telle que la mousse de platine, on peut arriver beaucoup plus facilement avec l'ozone à transformer l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique et ensuite en acide sulfurique, par l'action de l'eau; il se produit la réaction suivante :

$$3SO^2 + O^3 + 3H^2O = 3SO^4H^2.$$

L'ozone est envoyé dans un tube contenant de la mousse de platine et, après son passage sur cette substance, le gaz rencontre le gaz sulfureux qui, pénétrant dans le même tube par l'extrémité opposée, est transformé en anhydride sulfurique.

Le phosphore est transformé en acide phosphorique par l'action de l'ozone et les phosphures subissent une oxydation énergique. Les phosphites et les hypophosphites se transforment en phosphates avec rapidité.

2° *Action de l'ozone sur les métaux et les composés métalliques.* — Le potassium et le sodium soumis à l'action de l'ozone se transforment en oxydes et cette réaction s'effectue avec énergie. Il en est de même du chrome, du nickel et du cobalt. Les chlorures, sulfates et nitrates de nickel et de cobalt ne sont attaqués que lentement; les sels correspondants de chrome donnent de meilleurs résultats, car ils fournissent de l'acide chromique qui, par addition d'une faible quantité d'éther, donne de l'acide perchromique ; le sesquioxyde de chrome se transforme complètement en acide chromique.

Les sels manganeux sont transformés, sous l'influence de l'ozone, en hydrate de peroxyde de manganèse; certains sels donnent des composés oxygénés variables. L'azotate fournit en oxyde paraissant répondre à la formule Mn^3O^5 ; le sulfate donne un composé dont la formule chimique serait comprise entre Mn^4O^8 et Mn^4O^9 ; l'acétate, un oxyde compris entre Mn^4O^6 et Mn^4O^7. L'action prolongée de l'ozone fait perdre à certains sels de manganèse une partie de leur oxygène, mais il se produit par contre de l'acide permanganique. Si l'eau se trouve en grande quantité par rapport aux sels de manganèse dissous et si l'ozone est également en excès, il se produit une coloration brune, dont l'intensité est fonction de la nature du sel employé et de son degré de dilution. Avec l'acétate de manganèse, l'ozone produit un précipité ; si la liqueur est acide, il y a coloration brune, formation d'acétate de peroxyde de manganèse, mais il ne se produit pas d'acide permanganique.

Le fer et le zinc s'oxydent fortement lorsqu'on les réduit en poudre et qu'on les agite avec de l'ozone : l'odeur de ce gaz dispa-

raît et le même phénomène a lieu si l'on remplace le fer métallique par une solution de sel ferreux. Au contraire, aucune altération ne se produit si l'on opère avec un sel ferrique.

L'aluminium n'est pas attaqué par l'ozone ; mais l'étain, qui ne subit aucun changement par l'action de l'ozone sec, est rapidement transformé en oxyde lorsque le gaz est chargé d'humidité. De même qu'avec le fer, on fait complètement disparaître l'odeur de l'ozone lorsqu'on agite de l'étain pulvérisé avec ce gaz ; les sels stanneux produisent aussi le même effet, mais non le chlorure stannique.

Les sels basiques de plomb donnent de l'oxyde puce ainsi que certains sels neutres, tels que le sulfate, le carbonate, l'acétate et le formiate. Avec le chlorure, le nitrate, le phosphate et l'oxalate de plomb, la réaction s'effectue beaucoup plus lentement, mais elle est favorisée par la chaleur. L'action prolongée de l'ozone sur l'acétate et sur le formiate de plomb donne de l'oxyde puce avec dégagement d'acide carbonique. Le cuivre s'oxyde également et son sulfure est transformé en sulfate.

Des réactions plus ou moins semblables aux précédentes ont également lieu avec un grand nombre d'autres métaux. Le mercure se transforme en oxyde et les sels de sous-oxyde de mercure sont oxydés par l'ozone. Les sulfures mercureux et mercuriques sont faiblement attaqués ; le sulfate de mercure donne du sulfate mercurique et un précipité. Le nitrate mercureux est complètement décomposé : il y a production de nitrate mercurique qui reste en solution et il se forme également un précipité de couleur jaune d'azotate trimercurique.

Le chlorure et le cyanure d'argent manifestent en présence de l'ozone une action énergique et lorsqu'on prolonge le temps de contact, il y a formation de peroxyde d'argent. L'azotate d'argent donne un précipité floconneux de peroxyde noir d'argent ayant une teinte légèrement blanche, mais ce précipité a une tendance à donner, par une nouvelle décomposition, de l'azotate d'argent.

3° *Action de l'ozone sur les substances organiques.* — L'ozone exerce des actions plus ou moins énergiques sur un grand nombre de substances organiques en les transformant parfois en produits d'oxydation et en permettant de réaliser des préparations intéres-

santes. Nous allons dire quelques mots des réactions les plus curieuses.

Le charbon, qui forme le trait d'union entre les composés minéraux et les composés organiques, provoque la décomposition de l'ozone, lorsqu'il est pulvérisé, et l'odeur du gaz disparaît; l'oxyde de carbone est converti en acide carbonique, mais celui-ci reste indifférent en présence de l'ozone.

Les pétroles qui, ainsi qu'on le sait, sont des mélanges de carbures forméniques, peuvent, dans certaines conditions, absorber de grandes quantités d'ozone; si l'on dirige dans du pétrole bien blanc et raffiné un courant d'ozone, le pétrole acquiert une teinte jaune prononcée. M. Otto s'est du reste servi de cette réaction pour préparer un nouveau produit désigné depuis sous le nom de pétrole ozoné et qui est doué de propriétés antiseptiques remarquables.

L'essence de térébenthine traitée par l'oxygène ozonisé produit des fumées épaisses qui disparaissent après un certain temps et son volume diminue rapidement; l'ozone est d'abord absorbé sans faire subir d'altération à l'essence de térébenthine, mais dans la suite, il se produit des résinifications.

On peut préparer le camphre par oxydation du camphène au moyen de l'ozone : en chauffant le camphène dans un récipient maintenu à la température de 80°C, il se forme des vapeurs et, si l'on envoie un courant d'ozone dans le récipient, le camphène s'oxyde en donnant naissance à du camphre qui se sublime sur les parois de l'appareil; cette préparation s'effectue d'après la réaction :

$$3C^{10}H^{16} + O^3 = 3C^{10}H^{16}O.$$

L'ozone réagit sur l'alcool méthylique et donne tout d'abord de l'aldéhyde formique; celui-ci, oxydé à son tour par l'ozone, fournit de l'acide formique. La réaction se manifeste d'une façon plus énergique si l'on opère à chaud et, dans ce cas, la quantité d'acide produite est également plus grande. Avec l'alcool éthylique, il se produit une réaction semblable : on obtient d'abord de l'adéhyde ordinaire puis de l'acide acétique. Ce dernier se forme d'après l'équation :

$$CH^3.COH + O^3 = C^2H^4O^2.$$

L'éther ordinaire ou éther sulfurique se transforme, sous l'influence de l'ozone, en acide carbonique, acide acétique, aldéhyde et eau oxygénée. Berthelot a préparé un liquide sirupeux et dense en faisant passer pendant quelques heures un courant d'oxygène fortement ozonisé dans de l'éther anhydre jusqu'à disparition complète de l'éther par évaporation ; ce liquide est du peroxyde d'étyle qui détone par la chaleur et se décompose par l'eau en alcool et en eau oxygénée. Par une distillation ménagée, il est assez facile de séparer l'alcool de l'eau oxygénée, l'alcool passant avec les premières parties d'eau et presque toute l'eau oxygénée restant ensuite dans la cornue.

La glycérine ordinaire subit une série de transformations lorsqu'elle est soumise à l'action de l'ozone ; il se produit un grand nombre de substances, qui sont en réalité des produits d'oxydation de la glycérine et dont les principaux sont : l'aldéhyde glycérique, l'acide glycérique, l'acide mésoxalique et enfin les acides formique et acétique. On peut du reste obtenir ces produits en soumettant à l'action de l'oxygène électrolytique une solution de glycérine additionnée des 2/3 de son volume d'eau et rendue acide par 1/20 d'acide sulfurique ; l'acide formique et l'acide acétique sont ceux qui se produisent en plus grande quantité.

L'aniline, couleur première très importante dans l'industrie des matières colorantes, donne de la quinone par l'action de l'ozone ; mais, d'après M. Otto, cette quinone résulterait de l'action directe et réciproque de ces deux substances et non pas de la transformation de l'hydroquinone par oxydation comme on pourrait le croire. Si l'on prépare une solution d'aniline dans de la benzine et si l'on soumet à chaud ou à froid cette solution à l'action de l'ozone, on obtient de l'ozobenzine et aussi de la quinone.

Différences entre les propriétés physiques et chimiques de l'oxygène et de l'ozone. — D'après ce que nous avons déjà dit sur les propriétés chimiques de l'ozone, le lecteur pourra se rendre compte que ce corps de nature spéciale peut être nettement différencié de l'oxygène auquel il doit sa formation. Il ne sera pas inutile cependant d'insister sur cette différence en énonçant parallèlement les propriétés de ces corps. Houzeau a défini un grand

nombre de ces propriétés; nous allons voir par l'énumération suivante qu'il est facile de distinguer ces deux substances :

1° L'oxygène est un gaz incolore, inodore et sans saveur ; l'ozone possède une teinte bleue, une saveur se rapprochant de celle du homard et une odeur tout à fait caractéristique, différente de tous les gaz connus. L'oxygène est un élément très stable à haute température ; l'ozone se détruit à partir de 100° ;

2° L'oxygène ne décolore pas la teinture de tournesol ordinaire bleue; l'ozone la décolore. L'oxygène ne décompose pas l'iodure de potassium ni l'acide chlorhydrique ; au contraire, l'ozone provoque rapidement la décomposition de l'iodure de potassium en mettant l'iode en liberté et il agit de même sur l'acide chlorhydrique en mettant le chlore en liberté ;

3° L'oxygène n'oxyde ni l'ammoniaque, ni l'hydrogène phosphoré, ni l'argent ; l'ozone oxyde rapidement l'ammoniaque en le transformant en azotate d'ammoniaque, oxyde de même l'hydrogène phosphoré avec production de lumière et oxyde l'argent ;

4° L'oxygène n'a aucune action sur le caoutchouc et le liège tandis que l'ozone, par ses propriétés énergiques, les corrode tous deux.

Dans cette énumération, les propriétés caractéristiques et comparées de l'oxygène et de l'ozone ont été indiquées, en tenant compte de la température ; celle-ci est de 15° pour les approximations données ci-dessus, aussi bien en ce qui concerne l'oxygène que l'ozone. Il importe de faire toujours entrer en ligne de compte ce facteur qui peut amener des changements importants dans la constitution des corps étudiés et les réactions qu'ils sont capables de produire.

Appareils industriels producteurs d'ozone. — Les appareils que l'industrie emploie aujourd'hui pour fabriquer l'ozone sont extrêmement nombreux et presque tous s'appliquent à la stérilisation de l'eau et à la désinfection par la destruction des miasmes et microbes renfermés dans l'eau ordinaire. Siemens et Halske se sont les premiers occupés de cette question, mais ils ont eu rapidement de nombreux imitateurs. Le système Andreoli a été expérimenté à Londres, il y a huit ans, et il y a peu de temps, diverses

publications ont montré les résultats obtenus avec cet appareil pour la purification de l'eau de la Tamise. En 1897, l'ozoniseur de Tindel et Van der Steen avait été étudié pour la purification de l'eau de Seine, à Paris. En 1898, MM. Abraham et Marnier, de leur côté, commencèrent des essais analogues au point de vue de l'alimentation de Lille et les résultats de leurs recherches chimiques et bactériologiques furent indiqués par les publications techniques, dans le courant des années 1899 et 1900. L'ozoniseur de Vosmaer et Lebret est actuellement essayé à Schiedam, en Hollande et Van't Hoff a établi que ce système de purification de l'eau serait appliqué à Rotterdam. Des expériences semblables ont été effectuées en 1901 et 1902 à La Bridge, près de Londres, par la « East London Water Company ». Le problème de la stérilisation de l'eau par l'ozone est donc résolu aujourd'hui, non seulement au point de vue scientifique, mais aussi au point de vue économique et industriel de la question.

On peut considérer les appareils producteurs d'ozone comme des condensateurs dont les armatures sont soumises à des potentiels égaux et de signes contraires ; ils utilisent l'action de la décharge électrique sur l'air ou sur l'oxygène ; dans sa forme la plus élémentaire, un ozoneur se composerait donc d'une surface placée vis-à-vis d'une pointe ou d'une autre surface. Mais, dans la pratique, ces appareils peuvent subir un grand nombre de modifications résultant de l'emploi que chaque inventeur réserve à son appareil. Ainsi, afin d'augmenter la production d'ozone, on augmente le nombre des pointes ou la surface ; de même, pour obtenir un bon débit, on cherche à éviter la production d'arcs voltaïques et pour cela, on intercale dans certains ozoneurs, des diélectriques ou cloisons isolantes de faible épaisseur entre les électrodes. L'inconvénient de ces diélectriques est de former en quelque sorte une barrière, une couche intermédiaire, qui par sa résistance plus ou moins grande, peut entraîner une perte de tension variable et diminuer par conséquent le rendement de l'appareil en ozone. C'est pour cette raison que l'on doit, dans chaque cas, examiner avec soin quel genre de diélectrique il convient d'employer, eu égard au résultat que l'on désire obtenir.

Les dispositifs employés à ce point de vue sont assez nombreux,

mais ils peuvent cependant être ramenés à quelques types généraux. Un premier dispositif (fig. 124) consiste à fixer les deux électrodes E et E′ sur deux lames de diélectrique L et L′ séparées par un intervalle suffisant *c*. Dans un deuxième dispositif (fig. 125), une des électrodes est fixée sur une des lames du diélectrique et en regard de celle-ci se trouve l'autre électrode séparée de la lame du diélectrique par un intervalle, réalisé pratiquement à l'aide d'une cale. Dans un troisième dispositif (fig. 126), les deux électrodes sont fixées sur deux lames de diélectrique et entre ces deux

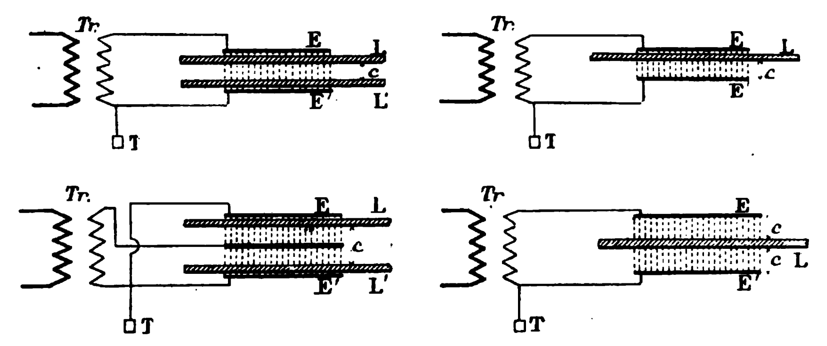


Fig. 124 à 127. — Dispositifs de construction des générateurs d'ozone.

lames, on place à égale distance de chacune d'elles, une troisième électrode. Enfin, on peut adopter un autre dispositif (fig. 127) constitué par deux électrodes métalliques séparées simplement par un diélectrique situé à égale distance de chacune d'elles.

On emploie des ozoneurs fixes et des ozoneurs rotatifs et, dans ces derniers, il y a lieu de considérer les appareils à électrodes mobiles et ceux qui sont à amorceurs ou à interrupteurs d'effluves. La formation et le degré de concentration de l'ozone produit dépendent, comme il a été dit, de la température qui réside dans la chambre de décharge, la chaleur formée intervenant comme un destructeur d'ozone, un obstacle à sa formation et au rendement de l'appareil générateur. C'est pour remédier à cet inconvénient qu'on a soin de refroidir le gaz à ozoner de même que les pôles de l'appareil de décharge. En outre, la production d'ozone est augmentée par une circulation rapide de l'air dans l'ozoneur, ce qui évite à la fois l'élévation de la température et la formation des produits nitreux.

La figure 128 représente un groupe de quatre ozoniseurs rotatifs avec diélectriques à tubes de verre pour courants de basse fréquence et actionné par une dynamo commandant en même temps un ventilateur. Ce groupe d'ozoniseurs peut être branché directement sur le courant d'un secteur.

Chaque ozoniseur se compose d'un tube métallique constituant

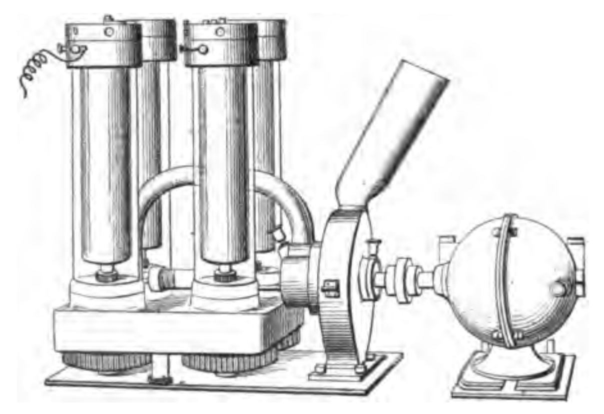


Fig. 128. — Groupe de quatre ozoniseurs rotatifs avec diélectriques à tubes de verre pour courants de basse fréquence.

l'une des électrodes et d'un tube de verre maintenu par un cylindre et supportant une feuille d'aluminium.

Généralement, tout l'appareil de même que son transformateur et son rhéostat, sont placés dans une caisse les isolant de l'atmosphère ambiante.

Appareils Siemens et Halske. — Le premier tube à ozone de Siemens date de 1857 : il se composait simplement d'un tube



Fig. 129. — Premier tube à ozone de Siemens et Halske.

recouvert extérieurement d'une feuille d'étain et d'un autre tube concentrique au premier et recouvert intérieurement d'une autre feuille d'étain (fig. 129) ; ces deux feuilles métalliques constituaient les électrodes de l'appareil et elles étaient mises en communication

avec les deux pôles d'une bobine d'induction. L'air que l'on voulait ozoniser circulait entre les deux tubes et, par l'action des décharges électriques traversant sa masse, il se transformait en ozone.

Dans un appareil qui a fait suite à ce dernier, Siemens s'est servi d'un tube métallique *b* (fig. 130 à 132) constituant l'une des armatures du condensateur et convenablement verni, de manière à

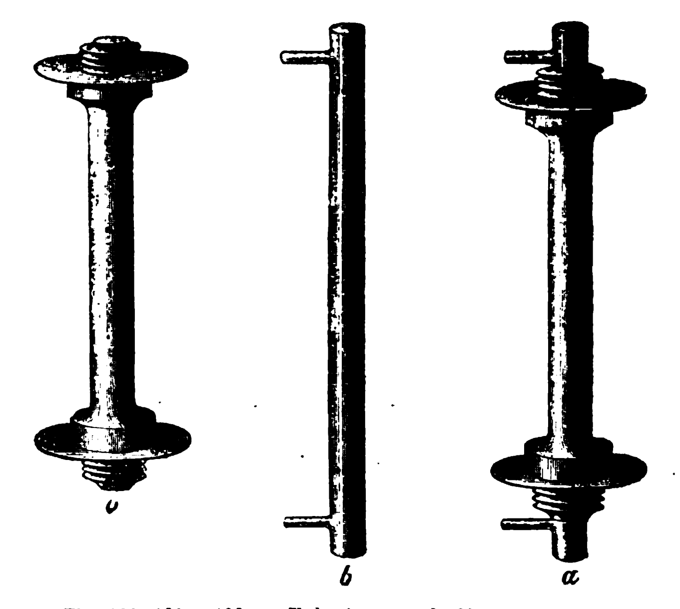


Fig. 130, 131 et 132. — Tube à ozone de Siemens et Halske.

résister à l'action destructive de l'ozone ; le tube *c* constitue le diélectrique et, lorsque l'appareil est en fonctionnement, les deux tubes *b* et *c* sont vissés l'un dans l'autre au moyen de garnitures en celluloïde ou en ébonite, de manière à présenter l'aspect extérieur représenté par la figure 132. Comme on le voit par les coupes ci-jointes (fig. 133 et 134), le tube intérieur *b* est muni de deux fonds sur lesquels se fixent deux conduits E servant à amener l'eau destinée au refroidissement de l'appareil ; dans la figure 133, *ao* représente le tube métallique verni servant d'armature intérieure, dans lequel circule le liquide réfrigérant ; GG représente la circulation de l'air à ozoniser et *mm* l'espace annulaire dans lequel circule le gaz à soumettre à l'action de l'effluve.

L'air à ozoniser doit, comme toujours, être aussi sec que pos-

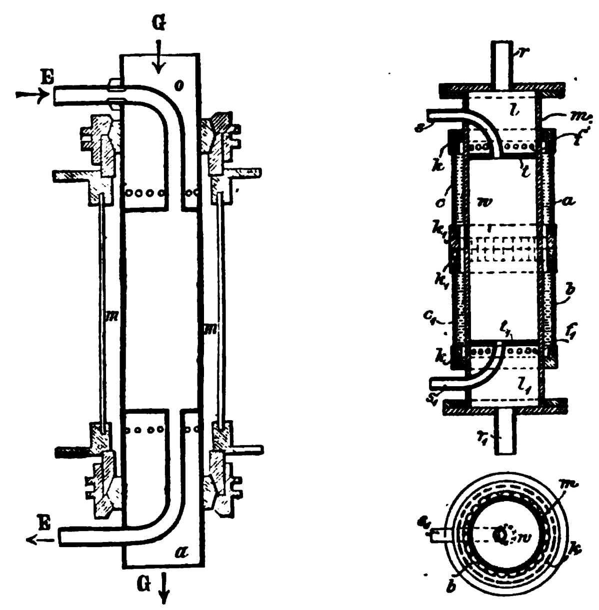


Fig. 133 et 134. — Coupes du tube à ozone de Siemens et Halske.

sible; aussi le dessèche-t-on soit par le chlorure de calcium soit par l'acide sulfurique, ce dernier présentant en outre l'avantage de détruire les matières organiques et les poussières renfermées dans ce gaz, avant son introduction dans l'appareil.

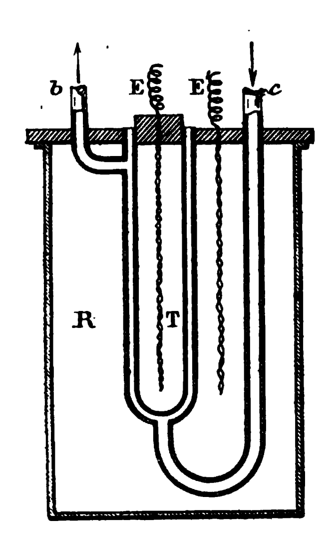


Fig. 135. — Ozoneur à lames liquides de Siemens et Halske.

Une autre modification apportée au premier tube Siemens et consistant à faire usage de lames liquides permet de faire pénétrer l'air dans l'appareil, au moyen d'un tube *c* (fig. 135), dans l'espace annulaire compris entre deux tubes concentriques où il s'ozonise de la même manière que précédemment, sous l'influence de la décharge obscure produite par le passage de l'électricité. Le tube intérieur T est rempli d'eau acidulée et le courant arrive à l'ap-

pareil au moyen d'une chaînette de platine E plongeant dans l'eau acidulée et servant en même temps d'électrode. Un plus ou moins grand nombre de tubes ozoneurs ainsi constitués sont disposés dans un grand récipient en verre R (fig. 136) contenant également de l'acide sulfurique très étendu et servant à maintenir le tout à une température aussi basse que possible. C'est dans cette eau acidulée que plonge le second conducteur de platine servant au

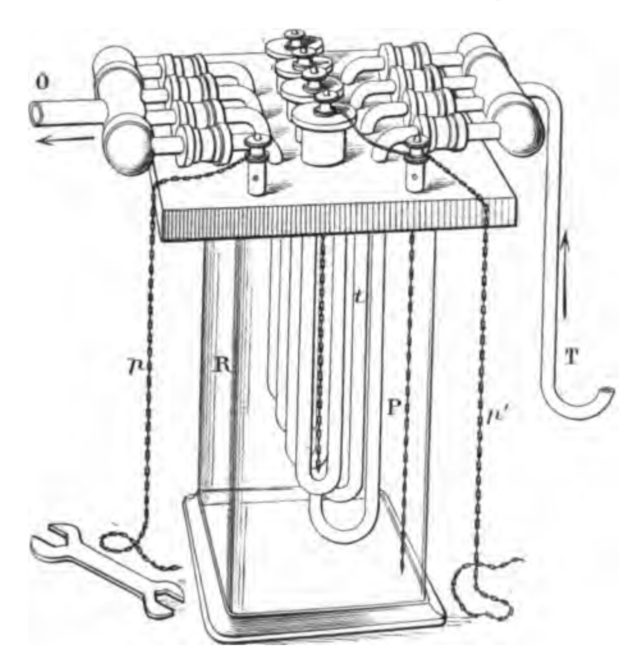


Fig. 136. — Ozoneur à quatre tubes de Siemens et Halske.

retour du courant. L'air ou l'oxygène à ozoniser entre par le tube T, pénètre ensuite entre les deux tubes concentriques pour être soumis à l'action de la décharge et sort finalement par l'ouverture O, converti en ozone.

L'ozoneur Siemens le plus récent est formé par une série d'ozoniseurs à tubes (fig. 137) dont l'un est refroidi par un courant d'eau qui réunit tous les mêmes pôles à la terre, l'autre étant refroidi par un courant d'air; ces ozoneurs sont placés dans une chambre où ils sont réunis et disposés de manière à pouvoir être surveillés facilement.

L'appareil se compose d'un tube extérieur EE' formant une électrode et d'un tube intérieur *e* constituant l'autre électrode; RR est le récipient supérieur recevant l'air ordinaire amené de l'extérieur par une conduite *a*; *rr* est le récipient inférieur destiné

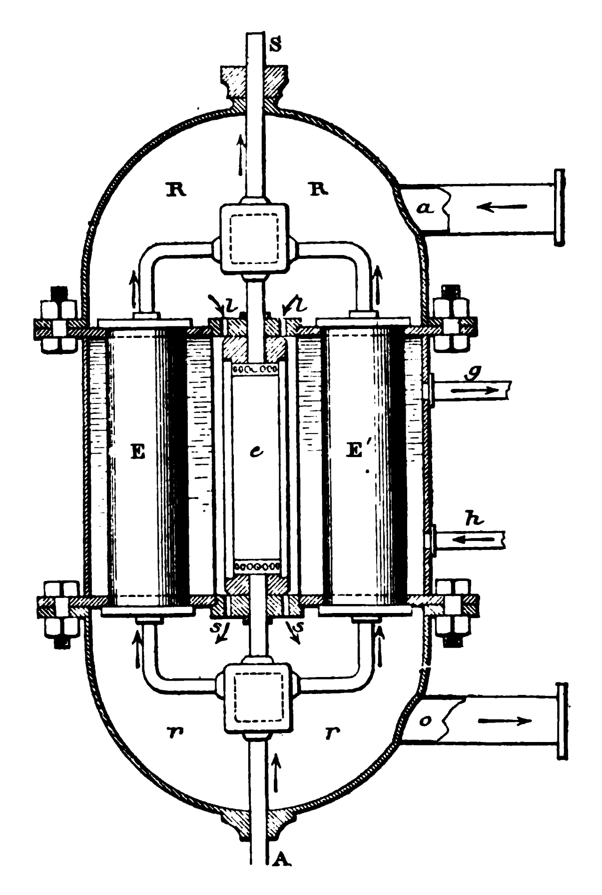


Fig. 137. — Tube ozoneur de Siemens à double refroidissement.

à recueillir cet air une fois qu'il a été ozonisé; il communique avec l'extérieur par un tube *o* qui permet de recueillir l'ozone dans un récipient approprié; l'arrivée de l'air destiné à refroidir les deux tubes s'effectue par le tube A et son échappement par le tube S ; *l* représente les trous d'entrée de l'air à ozoniser entre les deux électrodes et *s* les trous de sortie de cet air.

Le tube formant la cage extérieure de l'appareil est également

refroidi par de l'eau qui circule constamment autour de sa surface en entrant par le tube *h* et en s'échappant de l'appareil par le tube *g* ; de cette manière, le refroidissement complet de toutes les parties de l'ozoneur est assuré et celui-ci peut produire de l'ozone d'une manière constante.

Appareil Abraham et Marmier. — Pour construire leur appareil, MM. Abraham et Marmier sont partis de ce fait que la disposition d'ozoneurs consistant à employer deux électrodes creuses EE′ remplies d'un liquide refroidissant et de deux glaces *gg*′ appliquées

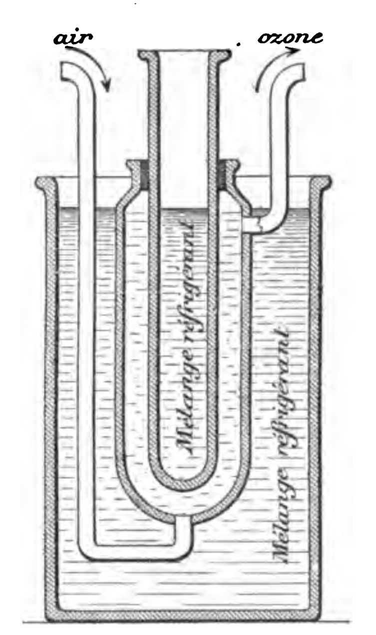


Fig. 138. — Coupe verticale d'un tube ozoneur de Berthelot.

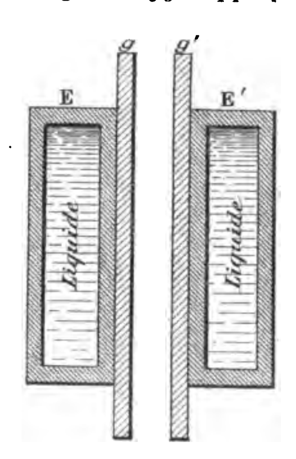


Fig. 139. — Coupe horizontale d'un tube ozoneur de Berthelot.

sur ces électrodes (fig. 138 et 139) n'est susceptible d'aucune application industrielle tant que le liquide réfrigérant ne circule pas dans l'appareil d'une manière continue ; aussi son emploi a-t-il été rejeté par tous ceux qui avaient tenté de le mettre en pratique dans l'industrie.

Pour arriver à une réfrigération convenable au moyen d'un courant d'eau continu, MM. Abraham et Marmier ont adopté la disposition suivante : l'eau fournie par la conduite de distribution (fig. 140) arrive dans un premier vase 1, dont le fond est perforé

de trous de très petit diamètre, à la façon d'une pomme d'arrosoir; puis l'eau tombe dans un second vase 2 situé au-dessous et isolé électriquement et arrive au moyen d'une conduite spéciale également isolée, à l'intérieur de l'électrode E. Après avoir circulé dans cette électrode, le liquide vient se déverser par une autre conduite dans un vase 3 isolé et perforé à sa partie inférieure comme 1, de

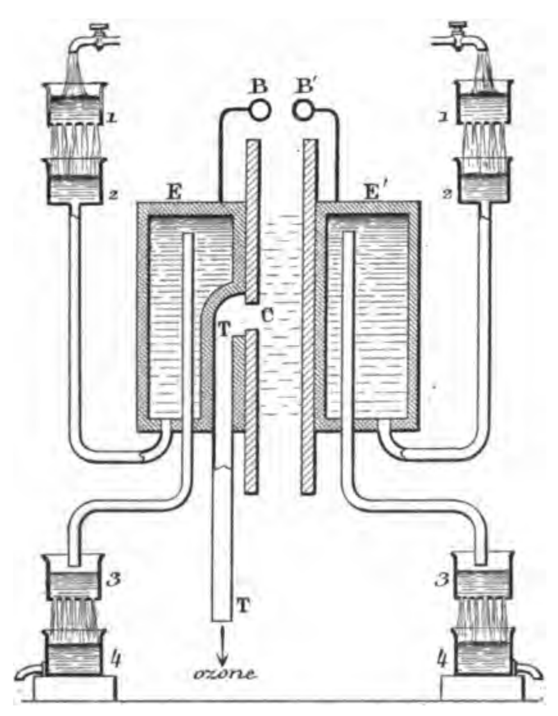
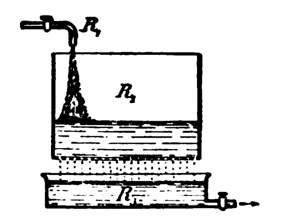


Fig. 140. — Appareil Abraham et Marmier pour la production de l'ozone (premier dispositif).

manière à permettre à l'eau de s'écouler de la même façon dans le vase 4.

L'expérience a montré que l'isolement du liquide contenu dans le vase 2 était assuré d'une manière parfaite même pour des différences de potentiel de 30 000 à 40 000 volts, dès que la hauteur de la pluie atteignait environ 45 centimètres. Ainsi refroidi, l'appareil peut fournir un service ininterrompu, avec des densités d'effluve que l'on n'atteint pour ainsi dire jamais dans l'industrie. Quant à la captation de l'air ozoné, elle s'effectue, comme le représente

également la figure, au moyen du tube T; celui-ci est adapté à la partie médiane C de l'électrode centrale et traverse également l'électrode circulaire en étant naturellement isolé de cette der-



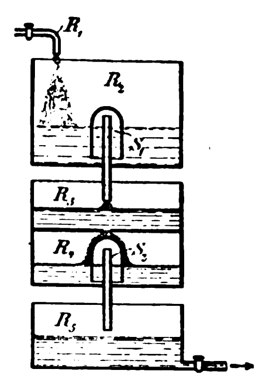
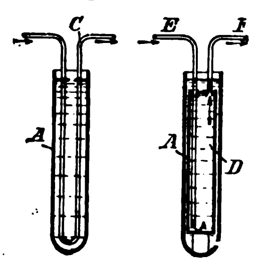


Fig. 141 et 142. — Dispositifs d'Abraham et Marmier pour le refroidissement des électrodes dans la préparation de l'ozone.

nière, afin de permettre à la décharge de s'effectuer régulièrement.



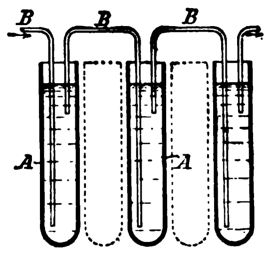


Fig. 143 et 144. — Dispositifs d'Abraham et Marmier pour le refroidissement des électrodes dans la préparation de l'ozone.

Les figures 141 à 144 représentent, en coupes, les différents dispositifs utilisés par Abraham et Marmier en vue d'effectuer un refroidissement continu des électrodes de l'appareil à ozone. Quant à la figure 145, elle représente une coupe horizontale d'un appareil Abraham et Marmier à circulation d'eau continue. La simple inspection de la figure permet au lecteur de se rendre compte de son mode de fonctionnement sans autre description, les flèches Z, *o* et D

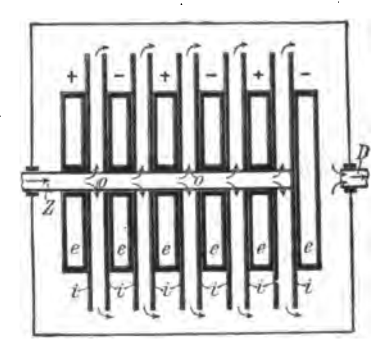


Fig. 145. — Appareil Abraham et Marmier (deuxième dispositif).

indiquant le chemin parcouru par l'air pendant sa transformation en ozone.

Ozoneurs Otto. — On doit à Otto un grand nombre d'appareils destinés à la production de l'ozone, dont les uns sont fixes et les autres rotatifs. Parmi les ozoneurs fixes pouvant fournir de grandes quantités d'ozone, on distingue l'appareil à distribution latérale

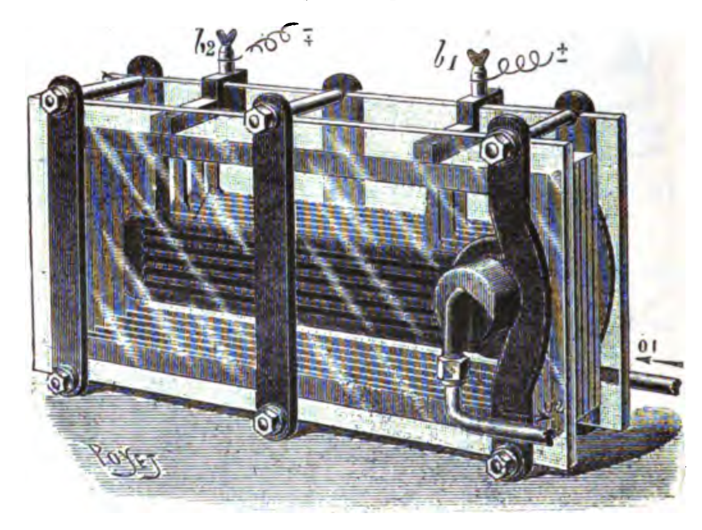


Fig. 146. — Appareil Otto à distribution latérale pour la production de l'ozone.

et l'appareil à distribution centrale. Dans ces deux modèles, il existe un certain nombre d'éléments formés chacun par une électrode conductrice simplement appliquée sur une lame de verre ou maintenue entre deux lames.

Dans l'appareil à distribution latérale (fig. 146) les éléments sont munis, à l'une de leurs extrémités, d'une ouverture qui permet aux gaz à ozoniser de circuler librement dans l'appareil pendant qu'ils sont soumis à l'action de l'effluve; les orifices des éléments pairs sont placés d'un même côté et les orifices des éléments impairs du côté opposé. Pour maintenir l'équidistance entre les éléments, on se sert de cadres isolants qui assurent en même temps l'étanchéité de l'appareil. On réunit ensemble les électrodes des éléments pairs ainsi que celles des éléments impairs; elles communiquent de plus respectivement aux bornes b_1

et b_2 en connexion avec les pôles de la source d'énergie électrique. La coupe représentée par la figure 147 indique la marche du courant gazeux à l'intérieur de l'appareil.

Dans l'ozoniseur à distribution centrale, les éléments impairs sont percés à leur centre d'une ou plusieurs ouvertures, et comme

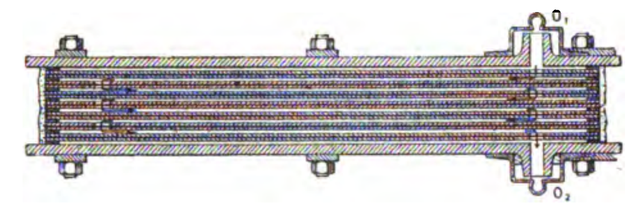


Fig. 147. — Coupe horizontale de l'ozoneur Otto indiquant la marche du courant gazeux à l'intérieur de l'appareil.

dans l'appareil précédent, on assure l'équidistance des plaques et l'étanchéité de l'appareil à l'aide de cadres isolants.

D'après M. Otto, en employant pour la production de l'ozone un appareil à distribution latérale composé de 7 éléments ayant une surface active de 0,1483 cm., une épaisseur de diélectrique de 1,9 mm. et actionné par un courant de 6500 volts sous 0,00146 ampère, on pourrait obtenir, à l'aide de courants alter-

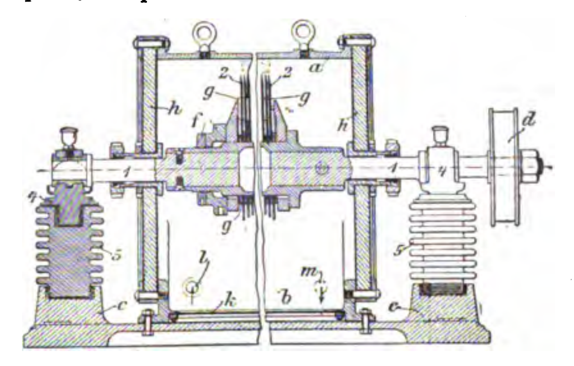


Fig. 148. — Ozoneur tournant Otto (coupe longitudinale et verticale).

natifs à 80 périodes par seconde, environ 3,718 kg. d'ozone par cheval et par jour, en utilisant comme substance première l'oxygène de l'air.

Un type d'ozoniseur tournant du système Otto est représenté en coupe par la figure 148. L'appareil se compose essentiellement

d'une cuve cylindrique *a*, munie d'une ouverture longitudinale *b* et reposant sur un bâti solidement construit *c*; la cuve *a* est traversée dans toute sa longueur par un arbre 1 qui repose sur les paliers 4 et qui est mis en rotation par une poulie isolante *d* commandée par une courroie.

Un grand nombre d'électrodes sont fixées sur cet arbre et elles sont constituées par des sortes de disques 2 en tôle d'acier à bords tranchants et munies chacune d'une échancrure; ces disques sont disposés l'un par rapport à l'autre de telle façon que les évidements ainsi pratiqués produisent sur leur ensemble une large rainure hélicoïdale. Cette disposition a pour résultat immédiat de mélanger intimement le gaz introduit dans l'appareil; les côtés opposés de la cuve *a* sont fermés au moyen de glaces *h* qui permettent de suivre la marche de l'appareil, et les disques sont tous de même grandeur et équidistants afin de rendre l'opération aussi régulière que possible.

Les gaz qui doivent être soumis à l'action de la décharge électrique arrivent dans l'appareil par une tubulure étroite *l* et en sortent par une autre tubulure *m*; l'ouverture longitudinale *b* du cylindre *a* est fermée par une cloison *k*, faite d'une matière isolante. Dès qu'on fait passer le courant électrique dans l'appareil, des décharges d'une grande puissance jaillissent entre les bords des disques et la surface intérieure du cylindre fixe. La partie évidée du disque reste absolument inactive; si une étincelle vient à éclater ou si un arc tend à se former, la rupture se produit au moment où l'évidement du disque se trouve vis-à-vis de la partie ajourée *b* du cylindre. Il n'y a donc rien à craindre comme accident pouvant provenir de ces inconvénients.

La même succession de phénomènes se produit pour tous les disques, de sorte que l'électrode mobile, qui tourne avec une vitesse assez accentuée, est environnée sur toute sa surface d'une véritable lueur violacée intense qui, de temps en temps, paraît comme déchirée par de rapides éclairs presque immédiatement interrompus.

Pour éviter la formation d'arcs entre les bords biseautés des disques 2 et la surface interne de la cuve *a*, on maintient toujours entre ces deux points une distance assez grande; mais cela

est insuffisant, car on constate pratiquement que la tendance à la formation de ces arcs subsiste toujours. Aussi pour obvier à cet inconvénient, le cylindre *a* est muni d'une ouverture longitudinale fermée au moyen d'une paroi isolante : de cette façon, si un arc vient à éclater, il est obligé malgré lui de s'éteindre par le passage des disques en face de la paroi isolante et il est en quelque sorte coupé.

Lorsque l'appareil est en fonctionnement, il n'y a pas à craindre d'échauffement anormal, puisque la rotation rapide du cylindre à disques favorise l'élimination de la chaleur dans l'air extérieur et refroidit celui qui est à l'intérieur de l'appareil par l'agitation constante qu'il lui communique.

Il est évident que cet appareil, au lieu d'avoir une position horizontale, peut être placé verticalement : il possède dans ce cas deux cylindres réunis entre eux au lieu d'un seul ; cela dépend des résultats que l'on veut obtenir quant au rendement et à la production totale de l'ozoniseur.

Appareils Andréoli. — Dans l'un de ses appareils, Andréoli s'est servi d'ue caisse partagé en trois chambres (fig. 149) dont la moyenne D contient les électrodes. L'air à ozoniser arrive à celles-ci par la partie inférieure, au moyen du tube A et la partie B a la forme d'un entonnoir afin de permettre une plus facile distribution du gaz. Une plaque C la recouvre supérieurement et cette dernière est percée de plusieurs fentes longitudinales d'où le gaz s'échappe par un tube adducteur F.

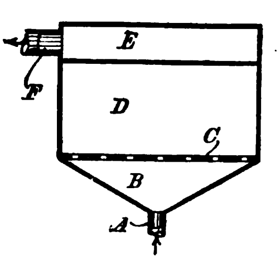


Fig. 149. — Coupe verticale de l'appareil d'Andréoli.

Les électrodes sont constituées par des sortes de boîtes métalliques plaques et rectangulaires qui, ainsi que l'indiquent les figures 150 à 152, sont traversées par un courant ascendant d'air froid ou d'eau froide, destiné à les maintenir continuellement à une température aussi basse que possible. Les électrodes qui ont le même signe débouchent par leur partie inférieure dans une conduite commune et supérieurement dans une autre conduite qui leur est également commune ; de plus, les deux sortes d'élec-

trodes ont chacune une circulation particulière, comme cela est du reste nécessaire.

Il est intéressant, si l'on désire arriver à un très bon rendement, de munir les électrodes de nombreuses pointes garnissant leurs deux faces. L'air à ozoniser doit rester aussi peu de temps que possible en contact avec ces électrodes et il est nécessaire d'éviter un fort échauffement de l'appareil. Pour cela on emploie un double moyen : on aspire l'air ozonisé à l'orifice de sortie et l'on recouvre les

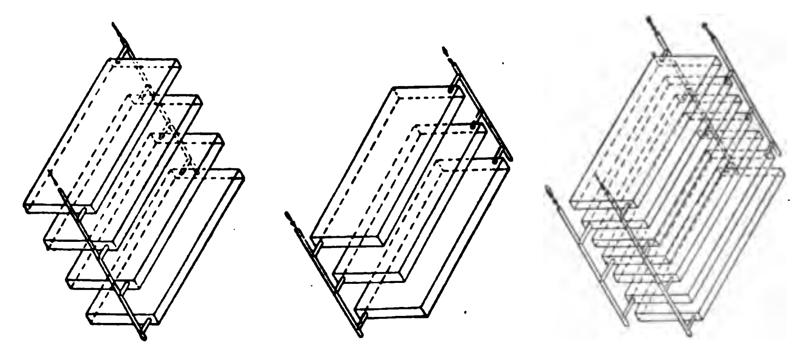


Fig. 150, 151 et 152. — Electrodes de l'appareil d'Andréoli.

électrodes d'une mince couche de vernis qui résiste parfaitement à l'échauffement et aussi à l'oxydation. Avec cet appareil, on pourrait obtenir, d'après les approximations de l'inventeur, de 30 à 40 grammes d'ozone par cheval-heure.

Andréoli a employé un appareil, qui est comme le perfectionnement de celui-là et qui utilise un dispositif consistant essentiellement en grillages munis de pointes, les grillages étant séparés par un diaphragme en matière isolante des plaques formant condensateur avec ces grillages. On emploie pour cela des bandes étroites d'aluminium découpées en pointes des deux côtés, et ces pointes sont au nombre de 111 sur chaque face et par rangée ; comme chaque ozoneur possède 80 rangées, il y a donc en totalité 8 800 pointes sur chaque face, c'est-à-dire 17 760 pointes dans tout l'ozoneur.

La feuille destinée à la séparation des électrodes est en verre et elle est appuyée contre un châssis en bois recouvert d'une matière isolante destinée à maintenir unis les éléments d'un même jeu d'élec-

trodes. L'électrode plate est constituée par une planche recouverte d'une feuille d'aluminium. Les deux électrodes, aussi bien celle qui est armée de pointes que celle en aluminium, ont une surface égale à 61 centimètres carrés et le tout est maintenu dans un parallélisme parfait afin d'assurer un bon fonctionnement de l'appareil. Les feuilles de verre constituant les diélectriques, placées entre les électrodes, ont une surface un peu plus grande que celle-ci et les deux surfaces métalliques des électrodes communiquent avec les pôles d'une source d'énergie électrique ou d'un transformateur destiné à fournir le courant nécessaire aux décharges.

Le rendement en ozone est comme toujours proportionnel au nombre d'ampères, et il est d'autant plus rapproché de l'unité que la température est plus basse. En employant un courant ayant une puissance de 0,765 watt environ s'exerçant sur une surface de 930 centimètres carrés, l'élévation de température est presque insensible et les produits nitreux n'ont pour ainsi dire pas de tendance à se former; mais cela n'aurait pas lieu si le courant employé était de 1 watt pour une même surface active.

On peut remplacer, dans cet appareil, l'électrode plane par une électrode semblable à la première, c'est-à-dire constituée également

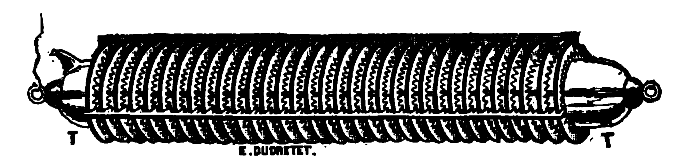


Fig. 153. — Tube lumineux à ozone d'Andréoli.

par un grillage métallique garni de pointes. De cette façon, il y a pointes contre pointes et celles-ci sont séparées, comme précédemment, par une feuille d'un diélectrique convenable ; les deux surfaces métalliques sont en connexion l'une et l'autre avec l'un des pôles d'un transformateur.

Ajoutons à cela qu'Andréoli a imaginé également des tubes lumineux à ozone (fig. 153), qui servent pratiquement dans toutes les applications médicales de ce gaz ; on sait, en effet, que lorsqu'on fait éclater l'étincelle disruptive entre les deux électrodes d'un tube à vide, ou que l'on entoure un tube sans électrode avec un fil

métallique en le faisant communiquer avec l'un des pôles d'une bobine d'induction, le tube s'illumine vivement.

Pour se servir pratiquement de ces données, Andréoli fait traverser dans toute sa longueur le tube à vide par un conducteur métallique central formant électrode, l'une des extrémités de cette tige axiale étant mise en relation avec l'un des pôles d'une bobine d'induction. La deuxième électrode est constituée par une sorte de ruban en acier garni de dents de scie disposées de telle façon qu'elles soient en face de l'électrode centrale.

Lorsque le vide est convenablement fait dans cet appareil et que la bobine fonctionne, l'effluve se produit sur chaque pointe du ruban et l'ozone prend naissance entre la surface du verre et les pointes extérieures au tube. La production de l'ozone est considérable, l'électrode centrale ne devient ni rouge ni incandescente et le verre ne s'échauffe pas.

Ozoneur à plateaux de Willon et Genin. — Dans cet appareil, on se sert comme électrodes de plateaux conducteurs constitués généralement par du charbon de cornue ou par une plaque métallique perforée, enduite et recouverte d'un seul côté ou des deux côtés par une matière isolante convenablement choisie ; on peut employer pour cela soit du verre plein ou perforé, de la gomme ou de la résine, soit des compositions formées de gomme laque et de carnauba, de gomme laque et de cire minérale, pourvu que cette substance, quelle que soit sa nature, soit inattaquable par l'ozone.

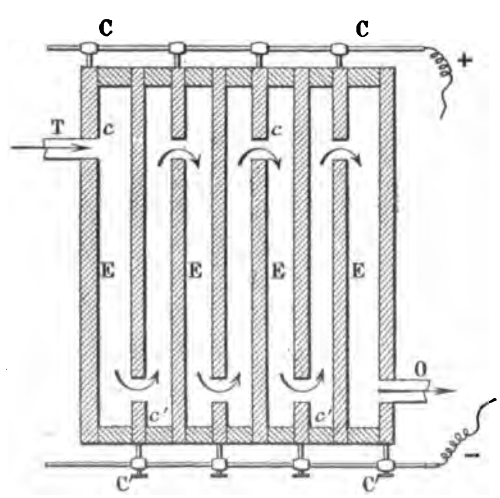


Fig. 154. — Ozoneur à plateaux de Willon et Genin.

L'appareil se compose pratiquement d'une série de plateaux E disposés parallèlement et séparés par une distance de 3 à 8 milli-

mètres (fig. 154); on obtient ce résultat en employant des cadres de matière non conductrice qui, en les serrant par leurs extrémités, les maintiennent dans une position fixe. Chaque plateau est muni d'une ouverture ovale disposée alternativement en haut et en bas, de telle façon que les gaz circulant dans l'appareil y effectuent un long parcours et que chaque volume déterminé d'air ou d'oxygène subisse la même décharge afin que le rendement soit toujours identique à lui-même ; l'opération est ainsi effectuée avec une plus grande régularité, le gaz à ozoniser suivant le parcours indiqué par les flèches. Ce gaz entre dans l'ozoneur par le tube T situé à la partie supérieure de l'appareil et en sort par l'ouverture O. Les plateaux impairs communiquent entre eux et avec le pôle positif C de la source d'énergie électrique, tandis que les plateaux pairs, également unis entre eux par un même fil, sont reliés au conducteur C′ en relation avec le pôle négatif de la machine.

Lorsqu'on désire employer, pour le fonctionnement de cet ozoneur, des courants à haute tension et à haute fréquence, on le construit au moyen d'une série de plaques de cuivre très rapprochées les unes des autres, isolées ou recouvertes de tissu ou de porcelaine d'amiante ; les courants variant entre 100 000 et 150 000 volts, on aurait à craindre les inégalités du verre et sa rupture, si l'on ne prenait pas cette précaution. Il est vrai que dans ce cas, il y a à redouter la production de l'acide nitreux ; mais on peut aller à l'encontre de cette formation par une dessiccation complète de l'oxygène sur de la chaux vive et par un refroidissement préalable de ce gaz.

On peut du reste arriver à un refroidissement suffisant en disposant simplement la caisse métallique renfermant les plateaux dans une autre caisse, pourvu qu'il n'y ait aucune communication électrique entre ces deux récipients : l'espace qui les sépare est rempli d'eau froide en circulation continue, de sorte que, pendant toute la marche de l'opération, la température est relativement constante et ne dépasse pas 6° ou 7° ; de cette façon, l'ozone produit est très pur et le rendement n'en souffre pas.

Appareil Séguy. — Outre les ozoneurs de petite capacité construits par Séguy et qui rendent de grands services dans les appli-

cations médicales de l'ozone, on emploie industriellement un type d'appareil (fig. 155) constitué par des électrodes en hélice et qui se compose essentiellement de trois tubes de verre T, disposés les uns à côté des autres, mais formant malgré cela une sorte de circuit intérieur fermé, comparable à un accouplement en série, l'air à ozoniser traversant l'ensemble des trois tubes pendant l'opération. L'arrivée de cet air s'effectue par l'ouverture O située à la partie inférieure de l'appareil et la sortie du gaz ozonisé par l'extrémité S du tube.

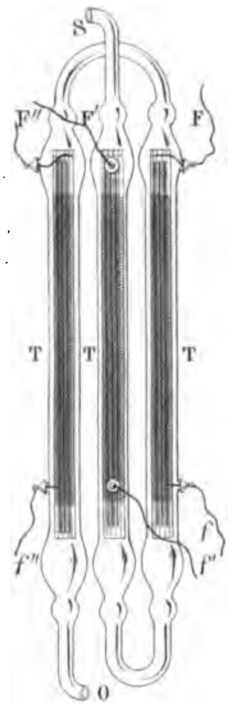


Fig. 155. — Ozoneur Séguy.

Chacun de ces trois tubes renferme lui-même intérieurement sept petits tubes ou ozoneurs munis intérieurement d'un fil en aluminium en forme d'hélice et extérieurement d'un fil de même matière également enroulé en hélice. Pratiquement, le tout est disposé pour que tous les fils intérieurs de chaque tube communiquent ensemble, de même que les fils extérieurs, de sorte que, finalement, les hélices intérieures des trois tubes principaux T viennent aboutir en F, F', F'' et les hélices extérieures en *f*, *f'*, *f''*. L'appareil complet comprend donc en réalité vingt et un ozoneurs élémentaires.

Pour mettre l'appareil en fonctionnement, il ne reste plus alors qu'à effectuer la communication entre les pôles laissés libres et un ou plusieurs transformateurs ; on peut si l'on veut réunir les trois tubes en série et affecter à l'ensemble une bobine d'induction ou bien mettre séparément chacun de ces tubes en rapport avec une bobine de plus faible puissance ; le résultat est évidemment le même, la même puissance devant fournir la même quantité d'ozone. Le courant primaire des transformateurs est fourni par une dynamo à courant continu et le tout est disposé de telle façon que la simple manœuvre d'un interrupteur puisse mettre en marche l'appareil dès que le courant arrive aux tubes ozoneurs.

Ozoneurs Frise. — Dans ces ozoneurs, on se sert de disques munis de pointes pour produire les décharges, un peu de la même façon que dans l'appareil Otto à cylindre central rotatif. L'appareil se compose (fig. 156) d'une auge métallique ayant la forme d'un demi-cylindre et d'une enveloppe extérieure permettant une circulation rapide d'eau froide. Le couvercle de l'appareil est en verre, et il supporte un grand nombre de demi-disques métalliques dont les pointes sont dirigées vers le fond de l'auge; l'une des électrodes est constituée par ces disques et l'autre par le fond de l'auge; ces deux pièces métalliques sont réunies aux bornes d'un transformateur. L'air à ozoniser pénètre dans l'appareil par une extrémité et en sort par l'autre après avoir parcouru toute la longueur du cylindre.

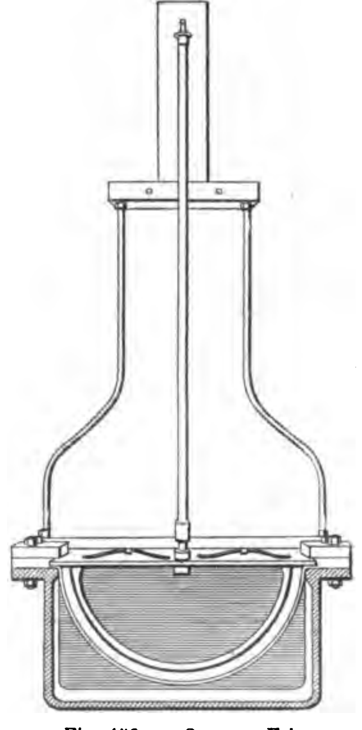


Fig. 156. — Ozoneur Frise (coupe latérale).

Les décharges produisant l'effluve jaillissent entre l'espace annulaire compris entre chaque disque métallique et l'auge elle-même; quant au refroidissement, il est obtenu périodiquement à l'aide de condenseurs dans lesquelles circule l'eau destinée à s'opposer à une élévation anormale de température. Le courant électrique arrive à chaque électrode métallique à travers une résistance formée d'un tube vertical en verre rempli jusqu'à une certaine hauteur d'un liquide approprié; un fil de platine plonge dans ce liquide en lui communiquant ainsi le courant, tandis qu'un autre fil de platine est baigné par le liquide et soudé dans le fond du tube.

Ozoneur Yarnold. — L'ozoneur Yarnold a pour but de maintenir l'air à ozoniser dans un mouvement de tournoiement aussi régulier que possible entre les surfaces de décharge, afin de pro-

duire en un temps donné la plus grande quantité possible d'ozone. Dans cet appareil (fig. 157), on dispose à l'intérieur d'un vase D plusieurs plaques de décharge J, J_1, placées dans le sens vertical et parallèlement l'une à l'autre, la distance qui les sépare étant très faible. Chacune de ces plaques est formée de deux feuilles de verre entre lesquelles se trouve une couche d'argent en feuilles disposées de façon que cette dernière n'atteigne que sur l'arête supérieure le bord des plaques de verre, afin de pouvoir être reliée en ce point avec les conducteurs d'amenée du courant.

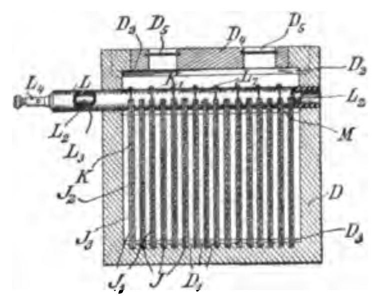


Fig. 157. — Ozoneur Yarnold (coupe transversale).

Perpendiculairement aux plaques de décharge, sur deux des bords supérieurs opposés du vase D, on adapte des baguettes métalliques entourées d'un manchon L_3 et en communication avec la source d'énergie électrique.

Le courant gazeux se produit très uniformément entre les plaques de décharge et l'ozone s'échappe de l'appareil avec un rendement maximum. A l'aide de thermomètres placés, l'un dans

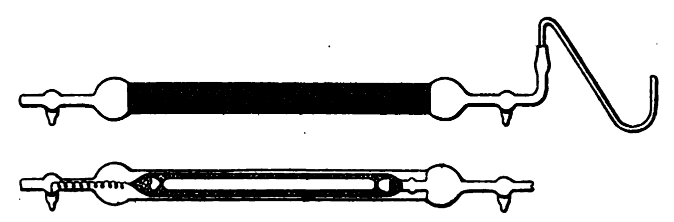


Fig. 158 et 159. — Tube à limaille métallique de Chatelain pour la production de l'ozone.

la chambre d'entrée, l'autre dans celle de sortie, on peut à chaque instant contrôler exactement les températures du gaz avant et surtout après qu'il a été ozonisé.

Appareils divers. — Outre les ozoneurs dont nous venons de parler, on emploie dans les laboratoires et dans l'industrie un grand nombre d'appareils ozoneurs de plus faible puissance, parmi lesquels nous signalerons tout d'abord le tube à limaille de Cha-

telain. Cet appareil (fig. 158 et 159) se compose de trois tubes de verre ayant le même axe et entre lesquels on dispose une ou plusieurs couches de limaille métallique afin d'augmenter la surface productrice des effluves. La limaille communique par un fil de platine à l'un des pôles du tube extérieur et est ainsi mise en relation électrique avec l'un des pôles de la bobine d'induction fournissant la décharge. L'autre pôle de l'appareil est situé sur le même tube extérieur et communique avec de la limaille métallique (poudre d'aluminium) recouvrant le verre du tube sur lequel la fixation est assurée au moyen d'une couche de vernis. Les effluves se produisent entre les deux tubes et la limaille présente le grand avantage de fournir un dégagement d'ozone plus grand qu'avec les fils ou lames métalliques, par suite de la grande surface qu'elle offre à l'action de la décharge.

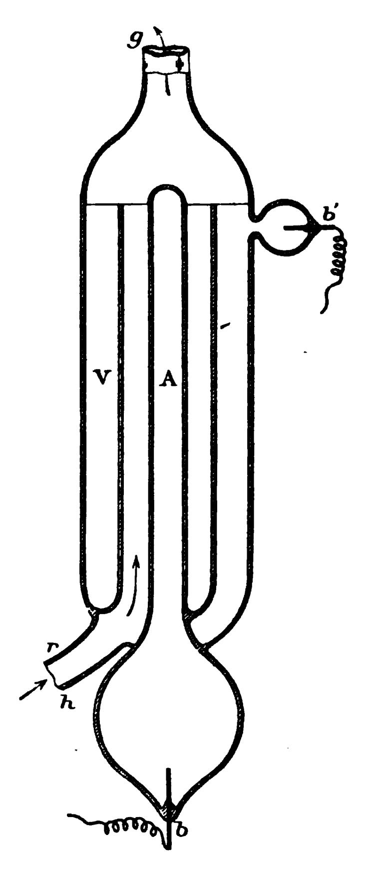


Fig. 160. — Ozoneur Gaiffe.

L'appareil ozoneur Gaiffe, qui est également une sorte de tube à vide, se compose d'un tube de verre A fermé ayant la forme indiquée par la coupe ci-jointe (fig. 160); on fait le vide dans ce tube et, à sa partie inférieure, c'est-à-dire dans celle qui forme ampoule, on fixe un fil métallique *b* que l'on met en communication avec l'un des pôles d'une bobine d'induction. Une double enveloppe de verre V, fermée à ses deux extrémités et également privée d'air, entoure ce tube et elle est traversée par le fil métallique *b'* en relation électrique avec l'autre pôle de la bobine. L'air à ozoniser arrive entre ces deux tubes par l'ouverture *rh* et, après avoir parcouru l'espace annulaire situé entre A et V, s'échappe par le conduit supérieur *g*.

L'appareil du Dr D. Labbé (fig. 161) comprend un tube de verre T garni intérieurement d'une feuille d'aluminium A en relation avec l'un des pôles d'une bobine d'induction. A l'extérieur, se trouve une spirale métallique F reliée à l'autre pôle de la bobine. Tout le système est disposé à l'intérieur d'un tube de verre B recourbé à l'une de ses extrémités de manière à pouvoir être utilisé pour les inhalations. L'air circulant à l'intérieur du tube, après avoir pénétré dans l'appareil par la partie inférieure, s'ozonise et se dégage ensuite par la partie supérieure du tube où l'on a soin de fixer un pavillon.

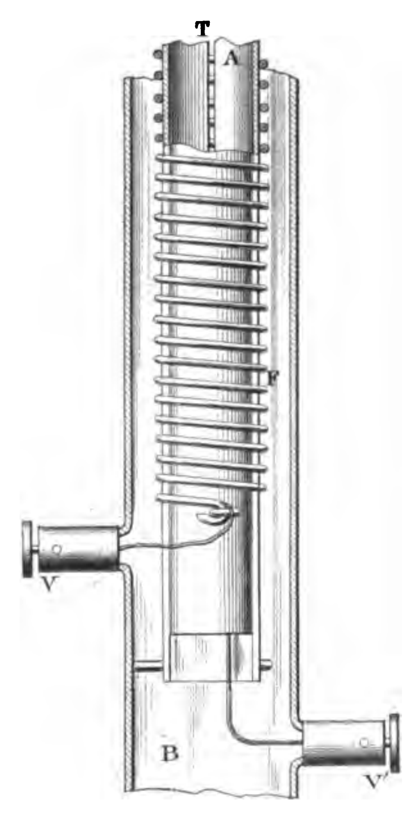


Fig. 161. — Tube ozoneur du Dr Labbé.

Applications industrielles de l'ozone. — Nous avons vu précédemment, dans l'exposé des principales propriétés de l'ozone, que ce gaz est un oxydant des plus énergiques, qui présente sur les autres l'avantage de ne laisser aucun résidu une fois qu'il a exercé son action; à ce point de vue, il agit comme l'eau oxygénée ou le courant électrique appliqué directement. Ses principales applications industrielles sont du reste basées sur ce caractère et si son usage ne date que de quelques années, au moins dans la grande industrie, cela tient uniquement aux difficultés que l'on a eu tout d'abord à l'obtenir à un prix de revient suffisamment bas.

Les différentes applications de l'ozone que nous allons examiner succinctement concernent son emploi dans la désinfection de l'air, la stérilisation de l'eau (procédés Tindal, Frise, Otto, Andréoli, Marmier et Abraham, Siemens et Halske), la conserva-

tion des produits organiques d'origine animale, la purification et le vieillissement des alcools, des eaux-de-vie et des spiritueux, l'amélioration et la conservation des vins, la fabrication du vinaigre, le blanchiment des tissus et de certaines matières organiques (cire, gomme laque, ivoire, os), le traitement des huiles et des graisses et la fabrication des savons, l'industrie des matières colorantes et de la teinture, la préparation des parfums artificiels. Nous allons dire quelques mots des principales de ces applications.

1° *Stérilisation des eaux.* — Le traitement des eaux par l'ozone entraîne la destruction, à un degré important, des bactéries et donne, à ce point de vue, des résultats supérieurs à ceux que l'on obtient en éliminant les bactéries au moyen du filtrage par le sable ; les bactéries du choléra et du typhus, accumulées dans l'eau, se trouvent détruites. Au point de vue chimique, l'eau soumise à l'action de l'ozone perd une partie de son oxydabilité et, en même temps, la quantité d'oxygène libre qu'elle renferme se trouve augmentée ; ces deux circonstances ne peuvent donc qu'augmenter la qualité du liquide. L'ozone agit également sur l'eau en détruisant les matières colorantes qu'elle peut contenir et ce traitement a pour résultat de ne donner à l'eau aucun goût étranger.

La maison Siemens et Halske qui, ainsi que nous l'avons vu, a étudié cette question depuis longtemps, a également installé des appareils de stérilisation et de purification dans différentes villes, et récemment, elle a imaginé un appareil portatif qui peut être adapté sur une conduite d'eau quelconque. Cet appareil se compose d'un récipient cylindrique en terre ayant environ 1,60 cm. de hauteur, rempli de petites billes de verre ou de porcelaine sur lesquelles l'eau que l'on désire purifier vient en contact avec de l'air ozonisé qui est amené sous pression dans le récipient. L'appareil à ozone fonctionne à l'aide d'un petit transformateur, tandis qu'un moteur générateur de 0,35 cheval environ sert à transformer le courant continu en courant alternatif et actionne en même temps un ventilateur qui envoie l'air sous pression dans l'ozoneur. Avant son entrée, l'air est séché soit sur de l'acide sul-

furique soit sur du chlorure de calcium qui se trouve dans un récipient situé un peu au-dessus.

La même Société a construit également un type d'appareil de stérilisation et de purification de l'eau destiné au service des armées; l'installation demande deux voitures : sur la première, on place un petit moteur à pétrole accouplé directement à un alternateur et son excitatrice, ainsi qu'une petite pompe à eau qui envoie l'eau à stériliser dans la colonne de stérilisation, et aussi un petit ventilateur. L'autre voiture contient deux générateurs à ozone, dont un de secours, un transformateur, un filtre pour débarrasser l'eau des impuretés en suspension avant le traitement et enfin la colonne de stérilisation elle-même qui a une hauteur de 2,50 m. environ. Une installation semblable pèse environ 900 kilogrammes et elle peut produire de 2 à 3 mètres cubes d'eau stérilisée à l'heure.

Près d'Amsterdam, on a également installé, il y a quatre ans, à Schiedam et à Nieuwershies, deux établissements chargés de fournir de l'eau potable d'après le procédé d'ozonisation de Vosmaer-Lebret et qui donne les meilleurs résultats. Le courant électrique utilisé pour la production de l'ozone a 110 volts de tension et il est fourni par une machine à courant alternatif. Ce courant traverse d'abord un transformateur qui élève sa tension à 10 000 volts, puis il est conduit dans l'ozoniseur. Ce dernier est composé d'un grand nombre de tubes métalliques dans lesquels l'ozone se produit sous l'action des décharges obscures. Après avoir été soigneusement desséché sur du chlorure de calcium, l'air utilisé pénètre dans l'appareil avec la vitesse de 40 litres par minute. L'installation de Nieuwershies fournit de 20 à 30 mètres cubes d'eau potable par heure et le liquide, qui, avant d'avoir traversé l'appareil, contient de nombreuses impuretés, se trouve purifié d'une façon parfaite et il peut servir à toutes sortes d'usages.

On a également installé à l'usine des eaux de la Ville de Paris, située à Saint-Maur, des appareils de grande puissance pouvant fournir par heure de 150 à 200 mètres cubes d'eau; à raison de 100 litres par jour et par habitant, une semblable installation permettrait d'alimenter une ville de 40 000 à 50 000 habitants.

Les appareils comprennent principalement une machine à vapeur

de 45 chevaux, une pompe centrifuge capable d'élever 150 mètres cubes d'eau par heure à la hauteur de 15 mètres, une dynamo capable de fournir un courant alternatif à 100 périodes, un transformateur qui porte ce courant à la tension de 40 000 volts, enfin des séparateurs, des dessiccateurs, des ozoniseurs, des stériliseurs et des pompes.

L'opération s'effectue de la manière suivante : l'air ozonisé,

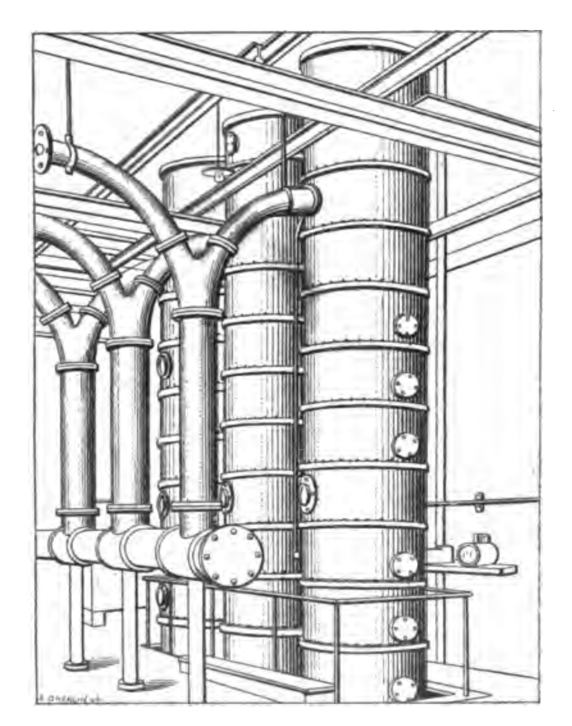


Fig. 162. — Stériliseurs à ozone de l'usine de Saint-Maur.

maintenu en circulation par une pompe aspirante et refoulante, est aspiré dans les ozoniseurs ; il est ensuite comprimé et refoulé dans les stériliseurs où il agit sur l'eau à purifier ; de plus, comme l'air, au sortir des stériliseurs, contient encore une certaine quantité d'ozone, on le fait retourner dans les ozoniseurs en traversant un séparateur puis un dessiccateur constitué par une caisse en toile où sont disposées des grilles chargées de chlorure de calcium qui retient l'humidité.

L'ozoniseur employé est horizontal et du système de Frise.

Quant aux stériliseurs, qui sont pour nous la question nouvelle, ils sont au nombre de trois. Chaque appareil est constitué (fig. 162) par une tour recouverte d'un dôme que traversent l'eau et l'air ozonisé, dans le même sens, de bas en haut. La hauteur de la colonne d'eau est de 8 mètres et la capacité est calculée de telle façon que l'eau et l'air ne mettent pas plus de 10 à 15 minutes pour traverser cette colonne divisée par des cloisons horizontales en celluloïde et perforées d'un grand nombre de trous de 7/10 de millimètre de diamètre.

En montant verticalement dans la colonne, l'air ozonisé venant des appareils générateurs réagit sur l'eau et le contact intime est assuré par la disposition même des cloisons horizontales perforées ; celles-ci, en effet, agitent constamment la masse de liquide et de gaz en les obligeant à parcourir un chemin qui n'est pas une véritable ligne droite et à se mélanger complètement. Une fois stérilisée, l'eau sort par un orifice latéral situé à la hauteur de 8,25 m. Naturellement et comme dans tous les appareils de ce genre, on place sur l'appareil, de distance en distance, des regards en verre qui permettent de juger si le barbotage s'effectue convenablement.

L'énergie consommée dans l'installation de Saint-Maur est de 3,5 kilowatts ou de 4,8 chevaux environ pour la stérilisation de 100 mètres cubes d'eau à l'heure. D'après MM. Miquel et Lévy, ces résultats seraient des plus satisfaisants.

2° *Blanchiment des tissus et des substances organiques.* — Le blanchiment industriel a pour but de décolorer certaines substances, c'est-à-dire de détruire les matières colorantes naturelles ou accidentelles qui peuvent être fixées sur les fibres, à la suite de phénomènes d'oxydation directs ou indirects. Pour obtenir cette décoloration, on fait appel, soit à l'oxygène de l'air, soit au chlore et à ses différents composés, soit aussi au permanganate de potassium.

L'ozone étant un oxydant des plus énergiques, il est naturel de penser qu'il puisse rendre les mêmes services et c'est ce qui a lieu en effet, car on l'applique en grand à toutes sortes d'industries, mais plus spécialement au blanchiment des fibres textiles. On

peut alors le préparer, soit dans des appareils spéciaux, différents de ceux où s'opère le traitement des fibres, soit, au contraire, au sein même du liquide où se trouvent les matières à traiter.

L'ozone agit différemment, à ce point de vue, suivant la durée de l'opération nécessaire à blanchir complètement les fibres sans en altérer les propriétés essentielles. Ainsi, si l'on considère les différentes phases du blanchiment obtenu par ce procédé, on remarque que le blanchiment se poursuit uniformément et croît avec la durée de contact de l'ozone avec les fibres, mais qu'à un instant donné, cette action se ralentit et décroît pendant que la destruction des fibres augmente de plus en plus. Il faut donc, dans la pratique, saisir le moment où le blanchiment est jugé suffisant et arrêter l'action de l'ozone dès que celui-ci pourrait exercer sur les fibres une influence destructive. Si, à ce moment, on plonge les fibres dans une solution de chlorure de chaux, qui, lui aussi possède la propriété d'être un très bon décolorant, on remarque que le blanchiment s'opère d'une façon beaucoup plus complète que n'aurait pu le produire le chlorure de chaux employé seul.

En général, lorsqu'on veut se servir de ce procédé pour blanchir les fils écrus, on les plonge simplement dans une dissolution concentrée de chlorure de chaux, puis, après les avoir retirés, rincés et essorés, on les place encore humides dans une chambre à ozone où ils séjournent pendant quelques heures ; on recommence cette double série d'opérations plusieurs fois et ainsi jusqu'à ce qu'on ait obtenu un blanchiment complet ou du moins celui que l'on désire réaliser.

Pour blanchir la cire, on peut également se servir de l'ozone ; généralement on utilise soit l'action simple de l'air, soit celle de la lumière, soit celle du soleil, mais cette décoloration ne s'effectue pas très rapidement. Avec l'ozone, la cire placée dans l'obscurité n'est pas non plus décolorée, même si la température atteint 60° ; mais si l'on fait agir l'ozone en même temps que la lumière, le blanchiment de la cire s'effectue très rapidement à la température ordinaire. La lumière paraît donc être un auxiliaire indispensable de l'ozone pendant cette opération.

Pour obtenir le blanchiment de l'ivoire, de l'os et des plumes,

il faut soumettre ces matières à l'action combinée de l'ozone et des essences. On arrive à ce résultat par deux procédés différents : soit en produisant au préalable une atmosphère de ces essences par oxydation à l'aide de l'ozone, soit en introduisant les substances à blanchir dans les essences brutes et en leur faisant ensuite subir l'influence de l'ozone.

M. Andréoli a également effectué quelques essais dans le but de décolorer par l'ozone, les mélasses, sirops et sucres mouillés, mais les procédés qu'il a imaginé dans ce but n'ont pas abouti à des résultats bien satisfaisants. Par contre, le procédé Verley, qui a pour but l'épuration du sucre par l'ozone, donne d'assez bons résultats.

3° *Applications diverses.* — Un grand nombre de substances organiques telles que les vins, les alcools, les spiritueux, peuvent être améliorées par l'ozone. Il en est de même de certaines huiles alimentaires dont on fait une grande consommation et dont le goût de même que l'arome varient à l'infini. Mais, en employant l'ozone dans le but de purifier l'huile, on se heurte à un grave inconvénient : celui de produire une oxydation profonde défavorable. Mais, par contre, par une ozonisation ménagée et soigneusement observée, avec l'air ozoné de teneur convenable, on peut améliorer les huiles d'olive de mauvaise qualité ; cependant il est nécessaire, si l'on désire obtenir un bon résultat, de conduire méthodiquement l'opération. L'ozone peut être utilisé dans l'amélioration d'un grand nombre d'autres huiles : huiles animales, végétales ou minérales, huiles d'éclairage ou lubréfiantes, huile de paraffine.

La Société Siemens et Halske a également proposé une méthode ayant pour but de fabriquer certains dérivés de savon ; elle consiste à traiter la pâte de savon, les solutions de savon ou certaines préparations de savon par un courant d'ozone jusqu'à ce qu'il n'y ait plus absorption de ce gaz. On prend, par exemple, une dissolution de savon à 2 p. 100, de 5 litres environ, et on injecte dans le liquide de l'air ozonisé pendant une demi-heure : l'opération est terminée dès que l'ozone a été totalement absorbé, ou mieux, dès que la solution n'est plus capable d'absorber de nou-

velles quantités d'ozone. Les produits ainsi obtenus peuvent être avantageusement employés comme antiseptiques.

Le noir d'aniline, que l'on utilise en grande quantité pour l'impression et la teinture, peut être préparé en faisant directement oxyder un sel d'aniline par l'oxygène naissant ; ce noir d'aniline serait le résultat d'une déshydrogénation de l'aniline et il en existerait plusieurs termes : le noir vert, qui serait le terme inférieur, et le noir bleu, qui serait le terme supérieur. Et bien, il est facile d'obtenir directement le noir d'aniline en faisant passer les fibres dans un bain d'un sel d'aniline et en les exposant ensuite à l'action de l'air ozoné dans une chambre spéciale : l'ozone agit sur le sel en l'oxydant et de cette oxydation résulte le noir d'aniline.

Depuis quelques années, la fabrication des parfums artificiels au moyen de l'ozone a pris une grande extension et il en est résulté tout d'abord une grande baisse dans le prix de vente de ces produits. C'est ainsi que la vaniline qui, il y a dix ans, valait près de 800 francs, vaut aujourd'hui de 35 à 40 francs, c'est-à-dire près de vingt fois meilleur marché, par le seul fait de l'utilisation de l'ozone dans sa préparation.

Enfin une curieuse application de l'ozone mérite d'être signalée ; c'est celle qui résulte des observations d'Andréoli : en exposant à la lumière solaire des plaques sensibles, qui seraient complètement noircies si on les plaçait ensuite dans un bain révélateur, ce physicien a constaté qu'elles pouvaient être utilisées à nouveau si on les soumettait pendant cinq minutes environ à l'influence de l'ozone. Il serait donc possible, d'après cette constatation, de rendre neuves des plaques voilées, en les soumettant à une ozonisation préalable, pourvu toutefois qu'elles n'aient pas été déjà développées dans le bain révélateur. Cette transformation, ou plutôt ce retour au premier état, peut trouver sa raison d'être dans ce fait, que sous l'influence de l'ozone, il y a oxydation des sels réduits par la lumière.

BIBLIOGRAPHIE

L'ozone : appareils industriels et de laboratoire (Brochet, *L'Électrochimie à l'Exposition universelle de* 1900, Paris, Dunod et Pinat, 1902).

La stérilisation des eaux potables par l'ozone (Abraham, *Bulletin de la Société internationale des électriciens,* t. 17, n° 172, novembre 1900, p. 414).

L'ozone et son utilisation pour la purification de l'eau (Ad. Jouve, *L'Électricien,* 16 avril 1904, p. 256).

La production industrielle de l'ozone au moyen des ozonateurs rotatifs de M. Otto (G. Mareschal, *La Nature,* 14 octobre 1899, p. 311).

Rapport présenté par M. Schutzenberger sur l'ozoniseur de M. G. Séguy (*Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale,* juin 1896, p. 817).

Sur l'ozone et les phénomènes de phosphorescence (Marius Otto, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. 123, 7 décembre 1896, p. 1005).

L'ozone (*La Nature,* 27 novembre 1891, p. 407).

Contribution à l'étude de l'ozone atmosphérique (J. Peyrou, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. 119, 24 décembre 1894, p. 1206).

Étude sur la production de l'ozone par les décharges électriques (E. Bichat et A. Guntz, *Annales de Physique et de Chimie,* 6e série, t. 19, janvier 1890).

L'ozone dans l'air atmosphérique (Henriet, *Les Gaz de l'Atmosphère,* p. 134, Paris, Gauthier-Villars et Masson, éditeurs).

Production de l'ozone (Warburg, *Drudes Annalen,* n° 6, année 1905 et *l'Éclairage électrique,* 2 septembre 1905, p. 360).

L'ozone et ses applications : stérilisation des eaux potables (A. Guntz, *Supplément au bulletin trimestriel de la Société industrielle de l'Est,* n° 39, année 1905, Nancy, imp. Pierron).

La production industrielle de l'ozone (Tindal, *Annales de l'Institut Pasteur,* septembre 1895).

L'industrie de l'ozone (M. Otto, *Bulletin de la Société des Ingénieurs civils de France,* février 1900).

Formation de l'ozone par la décharge des pointes dans l'oxygène (Warburg, *Drudes Annalen,* t. 9, p. 791 à 793, décembre, 1902 et *l'Éclairage électrique,* 28 mars 1903, p. 485).

Liquéfaction de l'ozone (J. Lefèvre, *La liquéfaction des gaz et ses applications* p. 62, Paris, Gauthier-Villars et Masson, éditeurs).

La préparation de l'ozone (*Zeitschrift für Elektrochemie,* t, 7, p. 788).

Application de l'ozone à la purification de l'eau (Siemens et Halske, *Electrochimie Zeitschrift,* t. 12, p. 340, 1897).

L'ozone et ses applications industrielles (H. de la Coux, 1 vol. grand in-8°, 557 pages, Dunod et Pinat, éditeurs, Paris, 1904).

Sur la production de l'ozone par voie électrolytique (*L'Éclairage électrique,* 12 mai 1900, p. 225).

Récents développements électrochimiques ; la stérilisation des eaux par l'ozone (*Electrical World and Engineer,* New-York, 1904 et *l'Éclairage électrique,* 18 juin 1904, p. CXL).

La liquéfaction de l'ozone (Hautefeuille et Chappuis, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 94, p. 1249, année 1882).

La liquéfaction de l'ozone (Olzewski, *Vien. Monatshefte für Chemie*, t. 8, p. 69, année 1887).

Sur la température d'ébullition de l'ozone liquide (L. Troost, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 20 juin 1898, p. 1751).

L'ozoneur Lamprey (*L'Éclairage électrique*, 12 mai 1900, p. 226).

La formation de l'ozone (Ad. Jouve, *L'Électricien*, 11 juin 1904, p. 382).

L'ozoneur Yarnold (*L'Éclairage électrique*, 20 janvier 1900, p. 110).

L'ozone : préparation, propriétés et applications aux industries du blanchiment (V. Hölbling, traduit par le Dr L. Gautier, *Traité de la fabrication des matières de blanchiment*, p. 208, Paris, Béranger, 1903).

Sur la solubilité de l'ozone (Mailfert, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 119, 3 décembre 1894, p. 951).

Influence de la pression et de la forme de la décharge sur la formation de l'ozone (A. Chassy, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 143, 23 juillet 1906, p. 222).

Sur la transformation de l'oxygène en ozone aux températures élevées et l'oxydation de l'azote (Fischer et Braehmer, *Physikalische Zeitschrift*, 1er mai 1906 et *L'Éclairage électrique*, 16 juin 1906, p. 440).

Influence du voltage sur la formation de l'ozone (A. Chassy, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 133, p. 789, année 1901 et t. 134, 2 juin 1902, p. 1298).

Production de l'ozone par les spirales à haute tension et à haute fréquence (H. Guilleminot, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 135, p. 1653, 29 juin 1903).

Fabrication et applications de l'ozone (Albert Nodon, *L'Électricien*, 26 août 1905, p. 136).

Stérilisation des eaux d'alimentation publique par l'ozone (E. Bonjean, *La Nature*, 23 juin 1906, p. 55).

Purification de l'eau par l'ozone (*L'Électricien*, 23 juin 1906, p. 393).

Stérilisation des eaux par l'ozone (*L'Électricien*, 25 octobre 1902, p. 272; 1er novembre 1902, p. 288 et 12 décembre 1903, p. 377).

CHAPITRE V

FABRICATION ÉLECTROCHIMIQUE DE L'ACIDE NITRIQUE

Généralités. — Rôle de l'azote comme engrais. — Importance industrielle de la fabrication électrochimique de l'acide nitrique : épuisement prochain des gisements de nitrates actuellement exploités. — Méthodes diverses pour la fabrication électrochimique de l'acide nitrique. — Procédés Lefèbre et Prim. Franck et Caro (la cyanamide calcique), Siemens et Halske, Mac Dougall et Howles. Bradley, Kowalski et Moscicki, Perot et Coupier, Cohn et Geisenberger (azote dissous dans un électrolyte), Darling, Traube et Biltz. — Procédé Birkeland-Eyde. — Fabrication du nitrate de chaux. — Applications industrielles de l acide nitrique et des nitrates électrochimiques. — Perfectionnements à apporter à cette fabrication : rôle de l'air liquide. — Considérations théoriques sur le rôle de l'électricité dans la fabrication électrochimique de l'acide nitrique. — Production électrolytique des nitrates. — Bibliographie.

Généralités. — Rôle de l'azote comme engrais. — La fabrication industrielle de l'acide nitrique et des nitrates au moyen de l'énergie électrique et à l'aide des éléments de l'air est une des plus récentes applications de l'électricité à la chimie et la mise au point par deux savants norvégiens, le professeur Christian Birkeland et l'ingénieur Samuel Eyde, de travaux poursuivis depuis plus de cent ans par des chimistes et des physiciens, résout un problème de premier ordre au point de vue industriel et agricole.

Le principe de cette découverte consiste à emprunter uniquement à l'air qui nous entoure une partie de ses éléments et à les combiner au moyen d'étincelles électriques, ou mieux d'arcs voltaïques rapides. Comme on peut déjà s'en rendre compte, il n'y a donc à considérer comme source de dépenses, dans cette fabrication, que l'installation d'une usine convenable et la production du courant électrique nécessaire à la formation des arcs.

On sait depuis longtemps que, sous l'influence des phénomènes électriques dont l'enveloppe gazeuse de la terre est le siège, la combinaison des deux principaux gaz qui la constituent, l'oxygène

et l'azote, donne naissance à de l'acide azotique ou nitrique, AzO^3H. Naturellement ce composé ne se forme toujours qu'en très petite quantité et il est, en même temps, soumis aux variations d'état de l'atmosphère et aux perturbations électriques qu'il subit suivant les lieux et les saisons ; mais, en quelque quantité qu'il soit formé, cet acide nitrique se combine aux traces d'ammoniaque contenues dans l'air et donne ainsi naissance à du nitrate d'ammoniaque, qui est ensuite apporté au sol par l'eau de pluie ou la neige.

Comme nous le verrons dans un instant, l'azote est un élément essentiel à la vie de tous les végétaux, mais les quantités de cet élément que reçoit le sol de cette façon ont, en grande partie, une autre origine. Les nitrates qui prennent naissance dans les couches superficielles du sol sont dus à une transformation graduelle des détritus organiques, sous l'influence de microbes qui prélèvent sur ces détritus une partie de leur azote ; ce dernier, par le phénomène dit de la *nitrification,* se transforme en acide nitrique, puis en nitrate, tandis que la quantité d'azote restante retourne dans l'atmosphère d'où elle est ensuite chassée, de temps à autre, par les perturbations électriques dont nous avons parlé.

C'est l'odeur caractéristique des vapeurs nitreuses, jointe à celle de l'ozone, que l'on perçoit après la chute de la foudre pendant les temps d'orage et que les profanes désignent souvent sous le nom d'odeur « de soufre » ; on sait aujourd'hui, grâce aux travaux d'Hofman et de Berthelot, que l'effluve et l'étincelle électrique peuvent facilement provoquer la combinaison de l'oxygène et de l'azote de l'air, en donnant naissance à de l'acide nitreux lorsque leur action se produit en présence de vapeur d'eau.

Les courants électriques qui agitent l'atmosphère se produisent, d'après Lemströn, chaque fois qu'un circuit se trouve interrompu par une couche d'air, pourvu que la différence de potentiel aux deux extrémités dépasse une certaine limite ; ces courants se constatent principalement dans les régions voisines des pôles, mais aussi dans tous les points de l'atmosphère. Lemströn pense même que c'est à ces courants que l'on doit la formation de l'aurore boréale. Comme une partie de l'eau en suspension dans l'air prend la forme de petits globules liquides, la résistance de l'air doit être naturellement modifiée par l'augmentation ou la diminu-

tion de l'humidité atmosphérique. C'est pour cette raison que, pendant une chute de pluie et avant comme après, on peut noter des changements considérables dans l'état électrique de l'atmosphère.

Ce qui est certain, au point de vue qui nous occupe, c'est que les courants électriques de l'air favorisent et provoquent même certaines combinaisons chimiques, notamment celles des substances azotées et que, lorsque certaines conditions se trouvent réunies, ces combinaisons pénètrent et s'assimilent dans les tissus capillaires des végétaux.

D'après les récents travaux de M. Th. Tommasina, on peut admettre que, dans certains orages, les éclairs semblent dus à des décharges non oscillantes. Le phénomène serait causé par une charge purement statique : la variation diurne de l'électricité atmosphérique présente deux maxima du matin au soir, la première étant du reste beaucoup moins accentuée que la deuxième. En outre, d'autres observations ont permis de reconnaître une diminution progressive de l'intensité du maximum dans les premières heures de la nuit.

Mais, quelle que soit l'origine de l'azote, il est établi que l'existence de tous les êtres vivants est subordonnée à une alimentation azotée : l'analyse organique dévoile la présence de l'azote dans tous les tissus animaux ou végétaux où il est combiné avec le carbone, l'hydrogène et l'oxygène et il serait facile de démontrer que l'azote organique a pour source unique et première, l'atmosphère.

Pour se faire une idée de la série de transformations que ce gaz subit pour devenir un aliment des plantes et par suite des animaux, il suffit de remonter, dans la série des temps géologiques, à l'époque où ont apparu, à la surface du globe, les premiers organismes vivants : ceux-ci, premiers occupants de la couche superficielle de la terre, possédaient la faculté d'assimiler directement l'azote gazeux de l'air et d'utiliser l'acide nitrique formé dans l'air par les décharges électriques, comme nous le constatons encore aujourd'hui. On peut donc admettre, avec M. Grandeau, que, dans tous les cas, la source unique de la *première* matière azotée organisée qui s'est formée sur notre globe est l'azote moléculaire de l'air.

La véritable cause de la formation des nitrates dans le sol est longtemps restée ignorée ; les savantes recherches de Pasteur, Schlœsing et Müntz, effectuées de 1862 à 1877, ont démontré pour la première fois que la nitrification est le résultat d'une action exercée dans le sol par des microbes chargés d'oxyder les substances azotées en les transformant en acide nitrique. Les travaux de Winogradsky ont même fait découvrir le microbe nitrifiant capable de se développer, en l'absence de substance organique, en empruntant aux substances minérales le carbone et l'azote indispensables à leur conservation, ce qui explique très nettement comment ces êtres inférieurs ont pu, dès le début, fixer l'azote atmosphérique.

Dans le phénomène de la nitrification, les microbes commencent par attaquer la matière organique et la décomposent ensuite pour en former leur aliment ; des transformations successives amènent la naissance de l'ammoniaque, de l'acide nitreux et ensuite de l'acide nitrique. Ce dernier, qui a une action chimique puissante, s'unit aux éléments basiques contenus dans les couches superficielles du sol propres à la végétation, c'est-à-dire à la chaux, à la magnésie et à la potasse contenues dans la terre à l'état de carbonates ou d'autres sels. Il se forme alors des nitrates neutres auxquels la plante empruntera, chaque fois qu'elle en aura besoin, l'azote qui lui est nécessaire, comme l'homme recherche dans les aliments que la nature lui fournit les éléments essentiels à sa conservation et à l'évolution de ses organes.

Importance industrielle de la fabrication électrochimique de l'acide nitrique : épuisement prochain des gisements de nitrates actuellement exploités. — C'est à Einhoff que l'on doit d'avoir signalé le premier, au commencement du XIXe siècle, l'importance du nitrate de chaux comme aliment azoté des plantes, à la suite d'une analyse sérieuse effectuée sur une terre très fertile, dans laquelle il constata la présence de ce composé. Hellriegel et Knopp ont montré depuis expérimentalement que le nitrate de chaux possède la faculté de céder facilement par l'assimilation son azote aux végétaux, en activant leur développement.

Aujourd'hui, nous connaissons deux sources principales d'en-

grais azotés favorables à l'agriculture : ce sont le nitrate de soude et le sulfate d'ammoniaque. Le nitrate de soude, dont le Chili fournit à l'Europe la plus grande partie exploitée, voit sans cesse sa consommation s'accroître, et si l'on en croit les statistiques, les gisements de ce sel seront épuisés dans moins de cinquante ans. Selon Sir W. Crookes et Vergara, ce serait dans vingt ans seulement, au maximum, que l'on verrait l'épuisement complet des gisements de nitrate actuellement connus. Il y a cinq ans, Sir W. Crookes jetait même un cri d'alarme, disant que la population du monde augmente si rapidement que les disponibilités en froment disparaîtront à un tel point que les générations futures n'auront plus de quoi fournir à leur alimentation si l'on ne prend pas de suite les dispositions nécessaires, capables de parer à un tel désastre.

« Lorsque l'on aura pris les dispositions utiles pour nourrir, si faire se peut, les 230 millions d'hommes en plus qui seront venus probablement grossir, en 1931, les populations se nourrissant de pain, et cela par la pleine mise en valeur des terres arables de la zone tempérée aujourd'hui particulièrement utilisées, où pourra-t-on faire pousser les 330 millions de boisseaux de blé en plus qui lui seront nécessaires, dix ans plus tard, pour alimenter un monde affamé? Avant que nous soyons saisis par l'étreinte d'une disette réelle, le chimiste sera intervenu et il aura reculé le jour de la famine à une date si éloignée que nous pourrons, avec nos fils et nos petits-fils, vivre sans nous inquiéter de l'avenir. »

Étant donné que la base de la nourriture des Européens est le blé et que lui-même a besoin, pour vivre, d'azote combiné avec d'autres corps, il convient de veiller à ce que cet azote ne lui fasse jamais défaut; mieux que cela, la prévoyance nous oblige à enrichir les terres incultes de substances fertilisantes afin d'aller au-devant de la famine qui nous arrêterait dans notre évolution.

On a bien essayé d'introduire dans le sol, en de grandes quantités et sous le nom de « nitrogine », les spores des parasites nitrifiants, mais les essais n'ont pas été concluants.

D'ailleurs, en supposant même qu'on ait trouvé un moyen économique de vivifier la terre inculte et de la rendre fertile, où ira-t-on chercher les 55 millions d'hectares nouveaux (superficie supé-

rieure à celle de la France) qui sont nécessaires à la production de nouveaux aliments? En Europe, cela est presque impossible, car nous devons admettre, avec de nombreux savants, que toutes les terres propres à ces cultures sont déjà utilisées.

Ce qui serait le mieux, ce serait évidemment de chercher à accroître les rendements des sols aujourd'hui cultivés ; on a déjà fait de grands progrès dans ce sens, mais il reste encore beau-

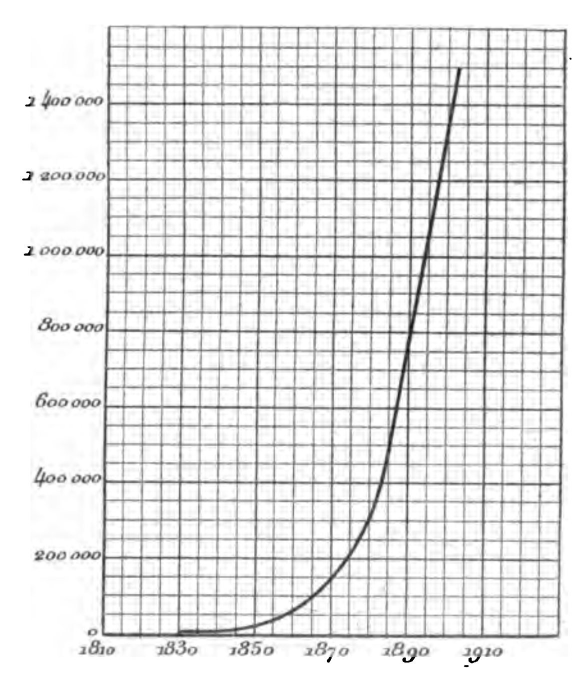


Fig. 163. — Courbe représentant l'exportation croissante des nitrates du Chili.

coup à faire : les fumures minérales augmentent les récoltes, mais comme la quantité de fumier dont on dispose est insuffisante pour arriver à un accroissement sensible de production, il convient de chercher autre chose.

Les trois éléments indispensables à l'alimentation des végétaux sont, comme on le sait, l'acide phosphorique, la potasse et l'azote. L'approvisionnement en acide phosphorique et en potasse ne doit pas nous inquiéter, car les nombreux et importants gisements que nous connaissons de ces deux substances et dont l'exploitation

est à peine entamée, nous assurent pour l'avenir une quantité plus que suffisante de ces substances, comme aliments des plantes. Nous ne pouvons en dire de même de l'azote, l'exportation du nitrate de Chili croissant continuellement ainsi que le montre le graphique ci-joint (fig. 163) et les évaluations les plus sages et les plus optimistes fixant à une date prochaine l'épuisement des gisements chiliens.

Il faut donc, de toute rigueur, chercher dans l'air lui-même les substances azotées nécessaires à la vie des plantes et cela d'une façon économique, tout en cherchant à obtenir le meilleur rendement possible.

Étant donné, ainsi que nous venons de le voir, que la source unique de l'azote des végétaux réside dans l'atmosphère, que la consommation de la végétation en azote est énorme et que les sources actuelles d'acide nitrique et d'ammoniaque sont insuffisantes pour permettre aux générations futures de s'accroître normalement, il faut puiser dans le laboratoire inépuisable de l'air, les éléments qu'il met à notre disposition et chercher à fixer les éléments ainsi extraits sous une forme utilisable par l'agriculture. Différents procédés ont été indiqués dans ce but : nous allons les exposer en insistant principalement sur ceux qui, au point de vue industriel, méritent d'attirer plus spécialement notre attention.

Différentes méthodes de fabrication électrochimique de l'acide nitrique. — Recherches de Cavendish et de Davy. — Les nombreuses méthodes qui sont employées dans les laboratoires et dans l'industrie pour réaliser synthétiquement la préparation électrochimique de l'acide nitrique sont basées sur les actions exercées simultanément ou seules par les trois sortes de phénomènes dont nous avons parlé au début de cet ouvrage : l'étincelle électrique ou l'arc voltaïque, l'effluve et l'électrolyse.

Comme chacun le sait, la découverte de l'acide nitrique date du VIII[e] siècle et elle a toujours été attribuée à Geber, alchimiste arabe. En 1224, Raymond Lulle en obtint une certaine quantité en chauffant un mélange de nitrate de potassium ou nitre naturel et d'argile. En 1784, Cavendish en détermina sa nature, mais

c'est à Gay-Lussac que l'on doit d'avoir établi sa composition en volume.

La préparation de l'acide nitrique s'effectue dans les laboratoires en chauffant dans une cornue de verre des poids égaux d'azotate de potassium et d'acide sulfurique. Il y a dégagement d'une certaine quantité de chaleur et la réaction s'effectue suivant la formule :

$$SO^4H^2 + AzO^3K = SO^4KH + AzO^3H.$$

Dans l'industrie, on suit la même méthode, mais on remplace l'azotate de potassium par l'azotate de sodium naturel du Chili qui coûte moins cher et qui donne à égalité de poids une plus grande quantité d'acide, 85 grammes d'azotate de sodium équivalant dans la réaction à 101 grammes d'azotate de potassium.

Les propriétés physiques de l'acide ainsi obtenu dépendent de son état d'hydratation. La lumière décompose partiellement l'acide monohydraté en oxygène, eau et peroxyde d'azote, suivant la réaction :

$$2AzO^3H = 2AzO^2 + H^2O + O,$$

tandis qu'elle n'agit pas sur l'acide quadrihydraté. La chaleur agit de la même façon et, au rouge vif, il se forme de l'eau, de l'azote et de l'oxygène.

L'hydrogène libre décompose l'acide nitrique sous l'influence de la chaleur et lorsqu'il est à l'état de vapeur ; le charbon décompose l'acide concentré : quelques gouttes de cet acide versées sur du charbon de bois pulvérisé ou sur du noir de fumée préalablement calciné et encore chaud, produisent une réaction très vive et le charbon devient incandescent. L'oxygène, le fluor, le chlore, le brome et l'iode sont les seuls métalloïdes n'ayant pas d'action sur l'acide nitrique.

Les métaux exercent une action un peu différente de celle des métalloïdes : tandis que ces derniers sont transformés d'autant plus énergiquement que l'acide est plus concentré, la même réaction ne se produit pas toujours avec les métaux, les azotates étant très peu solubles dans l'acide concentré.

Comme nous l'avons vu précédemment, il existe de l'acide

nitrique dans l'atmosphère : en faisant passer un courant d'air dans une dissolution de carbonate de potassium, celle-ci contient, au bout d'un certain temps, de l'azotate de potassium. Hautefeuille et Chappuis ont constaté que l'air humide, traversant un tube à effluves de tension moyenne, laisse sur les parois de ce tube un léger enduit d'acide nitrique.

C'est à Cavendish que l'on doit d'avoir le premier constaté la combinaison directe de l'azote et de l'oxygène à l'état d'acide nitrique, en présence d'étincelles électriques. Après avoir découvert l'hydrogène (1781) et la combustibilité de ce gaz, il remarque qu'il donne de l'eau en s'enflammant au contact de l'air, mais il constate en même temps que le produit de cette combustion renferme de l'acide nitrique. La conséquence première de cette découverte est que l'azote est oxydable sous l'influence de la température produite par la combustion de l'hydrogène au contact de l'air. Deux ans plus tard, le même savant construit l'eudiomètre basé sur la combustion de l'hydrogène dans l'oxygène sous l'influence de l'étincelle électrique ; il montre que, dans cette expérience, il se forme de l'oxyde d'azote, en même temps qu'une certaine quantité d'eau, et que cet oxyde se transforme en acide azotique lorsqu'il est en contact avec l'eau.

Dans le mémoire qu'il nous a laissé sur ses expériences sur l'air, Cavendish s'exprime du reste lui-même ainsi :

« Quand l'étincelle électrique est obligée de passer dans l'air ordinaire, renfermé entre deux petites colonnes d'une solution de tournesol, la solution prend une couleur rouge et l'air diminue, conformément à ce qu'a observé le Dr Priestley. »

Dans la préface de son ouvrage sur l'histoire de l'électricité, publié en 1775, ce dernier s'exprimait, en effet, de la façon suivante :

« Ainsi, dans mes observations sur différentes sortes d'air, le lecteur trouvera que j'ai prouvé que la matière électrique est identique au phlogistique, ou en renferme, quand j'ai démontré qu'elle affecte toutes les sortes d'air de la même manière que le phlogistique. En particulier, elle diminue l'air ordinaire d'un quart et le rend pernicieux, de façon à ne pas faire effervescence avec l'air nitreux. »

Plus tard, en 1790, dans une nouvelle édition de son ouvrage, il décrit encore l'action de l'étincelle électrique dans l'air :

« Mais, ajoute-t-il, M. Cavendish a prouvé que l'acide nitreux était formé dans ce procédé par une union réalisée entre l'air déphlogistiqué et l'air phlogistiqué dans l'air ordinaire. »

C'est donc à Priestley et à Cavendish que revient d'avoir établi expérimentalement la formation de l'oxyde d'azote et celle de l'acide azotique par l'action d'étincelles électriques amenant l'oxydation de l'azote atmosphérique.

Nous arrivons ainsi en 1804, époque à laquelle le physicien anglais Davy démontre que l'arc voltaïque est une flamme. Il effectue d'autres expériences relatives à l'action de l'électricité sur les composants de l'air et obtient les mêmes résultats que ses prédécesseurs en plaçant dans un mélange gazeux d'oxygène et d'azote un fil de platine rendu incandescent par le passage d'un courant électrique provenant d'une batterie de piles.

L'étincelle d'induction a été utilisée pour la première fois, dans ce but, par Böttger qui chercha avec d'autres savants, à se rendre compte si cette formation d'acide nitreux et d'acide nitrique était le résultat d'une influence purement calorifique du courant ou bien si elle était due à la cause du phénomène, l'électricité, en tant que forme de l'énergie. Ses expériences ne furent pas très concluantes à ce dernier point de vue et cette question n'est encore qu'imparfaitement résolue à l'heure actuelle.

Procédés de Lefèbre et de Prim. — Le premier brevet relatif à la fabrication industrielle de l'acide nitrique au moyen de l'étincelle électrique date de 1839, et c'est en Angleterre qu'il fut pris par une Française, M[me] Lefèbre. L'appareil employé se composait d'un ballon à quatre tubulures, dont deux laissaient passer les électrodes terminées par des fils de platine ; les deux autres ouvertures servent, l'une à amener l'air et l'autre à conduire les oxydes d'azote dans un laveur contenant de l'eau. L'étincelle était fournie par une bobine d'induction et l'on augmentait le rendement de l'appareil par l'envoi d'un excès d'oxygène.

En 1882, la solution de ce problème pratique fut reprise par Prim à qui l'on doit plusieurs observations judicieuses. Il put

remarquer, par exemple, l'augmentation du rendement sous l'influence de la pression et de l'humidité. Comme source d'énergie électrique, il utilisait un inducteur d'étincelles, alimenté par une machine magnéto ou dynamo-électrique. Son procédé est intéressant, car il utilise à la fois les décharges obscures et l'étincelle. Comme l'extinction de l'étincelle se manifeste sous l'influence d'un fort courant gazeux, l'appareil est construit avec dimensions suffisantes pour éviter que le renouvellement de l'air ne produise un tirage trop considérable.

Procédé Frank et Caro : la cyanamide calcique. — Le point de départ de la fabrication de la cyanamide calcique, dont la composition chimique répond à la formule $CaCAz^2$ provient des recherches effectuées il y a peu d'années par Moissan sur les azotures métalliques, c'est-à-dire sur la possibilité de l'azote élémentaire d'entrer en combinaison, à des températures élevées, avec divers métaux tels que le magnésium et le calcium.

Ce serait évidemment sortir de notre sujet que de nous étendre, par trop de détails, sur la fabrication de ce composé, parfois désigné sous le nom de chaux-azote dont une seule condition de formation se rattache aux autres procédés de fixation de l'azote qui font l'objet de notre étude : l'emploi de l'électricité comme agent de combinaison des éléments. Mais l'importance de ce produit en agriculture nous oblige à ne pas le passer sous silence et à indiquer, ne serait-ce que sommairement, ses principales propriétés.

La présence de l'azote à l'état combiné dans le carbure de calcium préparé dans l'industrie a été signalée dès le début de sa fabrication, dans des proportions variant entre 0,5 et 1,0 p. 100 et déjà, en 1897, M. Chuard constatait, au cours de ses recherches analytiques sur le gaz acétylène et ses produits de décomposition, la présence de l'ammoniaque AzH^3, soit dans les résidus de la préparation de l'acétylène, soit dans le gaz dégagé par la chute de l'eau sur le carbure. La détermination de l'azote total, par la méthode de Kjeldahl, dans les échantillons commerciaux de carbure, permet d'y constater presque toujours une proportion d'azote atteignant et dépassant même parfois 1 p. 100 de la composition totale.

M. Chuard explique la présence de l'azote dans le carbure et le dégagement d'ammoniaque par deux réactions successives résultant de la présence, dans ce produit, de deux composés azotés.

1° de l'azoture de calcium, Ca^3Az^2, dont la décomposition par l'eau, due à la réaction

$$Ca^3Az^2 + 3H^2O = 3CaO + 2AzH^3$$

donne lieu à un dégagement immédiat d'ammoniaque, accompagnant le gaz acétylène dans la proportion de 0,03 à 0,06 p. 100 de carbure ;

2° du cyanate de calcium, $Ca(CAzO)^2$, dont la décomposition plus lente, due à la réaction

$$Ca(CAzO)^2 + 3H^2O = CO^3Ca + CO^2 + AzH^3$$

est la cause principale du dégagement progressif d'ammoniaque observé dans les résidus.

Si l'on opère, en effet, à l'abri de l'air la décomposition de carbure fraîchement préparé et si l'on étudie ensuite attentivement les résidus après élimination totale de l'ammoniaque, on constate toujours la présence, dans ces derniers, de carbonate de calcium, indiquant la production du cyanate de calcium.

Dans le procédé Frank et Caro, on ne fait autre chose que de fixer, par cette méthode, mais dans des conditions nouvelles au point de vue pratique, l'azote atmosphérique observé dans la formation du carbure. On chauffe au four électrique un mélange de chaux et de charbon (coke); la chaux est d'abord réduite à l'état de calcium en présence du carbone, tandis que les deux éléments s'unissent pour former du carbure de calcium, avec dégagement d'oxyde de carbone :

$$CaO + 3C = C^2Ca + CO.$$

Ce carbure de calcium, chauffé dans un courant d'azote, donne un mélange de cyanamide de calcium et de charbon, titrant de 20 à 21 p. 100 d'azote et prenant naissance par la réaction :

$$C^2Ca + 2Az = CaCAz^2 + C.$$

Dans cette réaction, on ne doit pas laisser intervenir l'air, afin

d'éviter que l'oxygène qu'il renferme ne brûle le carbone et ne transforme le calcium en oxyde, c'est-à-dire en chaux.

Malgré le prix de revient assez élevé de l'azote ainsi obtenu, on peut espérer que les tentatives faites pour décomposer l'air liquide en ses constituants aboutiront à d'heureux résulats : le succès de ces tentatives dépendra principalement de la perfection du procédé employé pour obtenir la liquéfaction industrielle de l'air.

Les inventeurs Frank et Caro avaient d'abord dirigé leurs recherches sur la fabrication de cyanures métalliques, tels par exemple que le composé $Ba(CAz)^2$ répondant à la réaction

$$C^2Ba + 2Az = Ba(CAz)^2$$

et obtenu, comme on le voit, à l'aide du carbure de baryum ; le cyanure ainsi produit était alors converti en d'autres dérivés.

Si, au lieu de carbure de baryum, on emploie celui de calcium, la réaction qui se passe n'est plus comparable à la précédente et l'on obtient un produit correspondant à la formule $CaCAz^2$.

Cette cyanamide calcique, déjà connue à l'état de combinaison mais non obtenue jusqu'ici par voie de synthèse, constitue un très bon engrais azoté, car elle se décompose en présence de l'eau de la façon suivante :

$$CaCAz^2 + 2H^2O = CO^3Ca + 2AzH^3.$$

Elle a donc la richesse du sulfate d'ammoniaque.

Le Dr Liechti, de Berne, qui a effectué de nombreux essais de culture avec l'*azote calcique*, a constaté en outre que les plantes cultivées supportent et utilisent cette nouvelle forme de l'azote à des doses parfois supérieures à celles données sous forme d'acide nitrique par le nitrate de soude.

D'après M. Grandeau qui, de son côté, a expérimenté pendant deux années de suite avec ce nouvel engrais, les résultats sont toujours satisfaisants : à dose égale d'azote, la cyanamide se montre inférieure seulement de quelques centièmes au nitrate de soude naturel.

Procédé Siemens et Halske. — Le procédé Siemens et Halske, qui diffère des précédents en ce sens qu'il n'utilise que l'effluve, a

fait l'objet d'un récent brevet allemand dans lequel les auteurs admettent une formation initiale d'ozone se décomposant ensuite en oxygène; c'est ce dernier élément qui, à l'état naissant, se combinerait ensuite directement à l'azote pour former des oxydes gazeux et finalement de l'acide nitrique. Mais pour que le rendement atteigne une valeur pratique, il convient d'ajouter au courant d'air influencé chimiquement par l'effluve une certaine quantité d'ammoniaque.

Dans ces conditions, il se dépose sur les parois de l'appareil, sous forme de précipité, de l'azotate d'ammoniaque.

Il semble exister une différence d'action entre l'étincelle et l'effluve relativement à la quantité de vapeur d'eau contenue dans le mélange gazeux en réaction et, contrairement aux observations de Prim, Siemens et Halske mentionnent qu'il est toujours préférable de dessécher soigneusement l'air et l'ammoniaque sur de l'acide sulfurique et de la chaux si l'on veut obtenir un bon résultat. La proportion d'ammoniaque employée est de 1 à 2 volumes pour 100 d'air, mais une quantité plus grande de ce premier gaz ne nuit cependant pas au rendement obtenu.

Procédé Berthelot. — La synthèse de l'acide nitrique au moyen de l'effluve a également été réalisée, à la température ordinaire, par Berthelot, et cette synthèse peut être effectuée directement et intégralement, sans complications ni formations secondaires. Les résultats obtenus par la méthode que nous allons décrire différencient ceux obtenus par les autres méthodes, soit avec l'étincelle électrique (ou avec l'arc) dans l'expérience de Cavendish, aussi bien dans l'oxydation partielle de l'azote que dans les réactions successives qui se manifestent dans ce phénomène.

Le procédé consiste à opérer, au moyen des appareils ordinaires à effluve, soit sur un courant gazeux, soit sur un volume connu de gaz renfermé dans un récipient de verre scellé, en présence de l'eau ou d'une solution étendue de potasse. Il se forme alors uniquement de l'acide nitrique hydraté, d'après la formule :

$$2Az + 5O + H^2O = 2AzO^3H,$$

cet acide pouvant demeurer libre ou combiné à la potasse.

Quel que soit l'excès relatif de l'azote, la réaction s'effectue continuellement suivant cette formule, sans qu'il se forme ni acide azoteux bien sensible ni ammoniaque. L'effluve est produite au moyen d'une bobine d'induction à décharges alternatives et la longueur des étincelles est au maximum de 20 millimètres; on a toujours soin de bien régler l'appareil, afin qu'il ne se produise à l'intérieur des gaz contenus daus le vase ni étincelles ni pluie de feu.

Pour la mise en pratique du procédé, on fait circuler lentement un courant d'air dans l'appareil, à raison d'un demi-litre par heure, vers 10° et pendant huit heures ; la quantité totale d'acide formé est de 0,154 gr., ce qui correspond, pour la durée d'une heure, à 0,0192 gr. Si l'on recommence une expérience semblable, mais à raison de 5 litres d'air en huit heures, on obtient finalement 0,202 gr. d'acide nitrique et, comme précédemment, il ne se forme ni acide nitreux ni ammoniaque.

Cette formation de l'acide azotique à peu près exclusive en présence d'un mélange d'azote, d'oxygène et de vapeur d'eau peut du reste se produire, non seulement à la température ordinaire, mais même à la température de 80°.

L'effluve joue principalement dans la formation de l'acide nitrique, à la température ordinaire, le rôle de déterminant, sans fournir une énergie consommée au cours de l'accomplissement de la combinaison et la réaction est toujours endothermique au voisinage de la température ordinaire.

D'après ce même savant, la réaction n'est jamais complète par l'effet de l'étincelle électrique jaillissant dans un mélange gazeux d'oxygène et d'azote, car une série prolongée d'étincelles décompose l'hypoazotide formé, malgré sa grande stabilité comparativement aux autres composés oxygénés de l'azote.

Si l'on désire obtenir la combinaison complète des deux éléments par l'action des étincelles, il suffit de mettre en contact du mélange gazeux un alcali qui, en fixant les composés nitreux au fur et à mesure qu'ils se produisent, forme un azotate ayant alors une plus grande stabilité.

Procédé Mac Dougall et Howles. — L'idée de substituer l'arc électrique à l'effluve dans la préparation électrochimique de l'acide

nitrique a été appliquée en grand par Mac Dougall au moyen d'un appareil (fig. 164) se composant d'un ou plusieurs récipients O en terre cuite ou en tous autres matériaux convenables. Le courant peut être produit soit par une dynamo et un transformateur accouplés, soit par un alternateur à haute tension. Chaque appareil O est relié à l'une de ses extrémités avec un tuyau d'amenée d'air E, l'autre extrémité G conduisant dans un absorbeur CC′. Afin d'augmenter le rendement, l'air est mélangé d'oxygène et

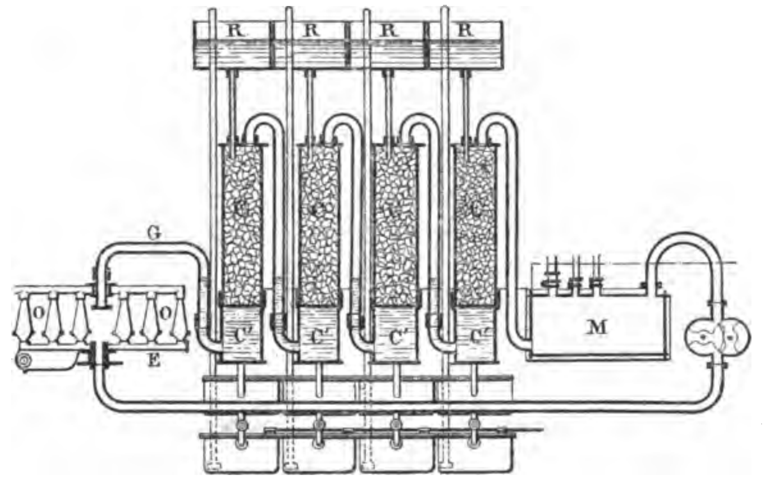


Fig. 164. — Appareil Mac Dougall pour la préparation électrochimique de l'acide nitrique.

envoyé sous pression, tandis que les vapeurs acides sont absorbées avec l'aide de la vapeur d'eau; cette solution acide circule dans l'absorbeur jusqu'à ce qu'elle ait atteint une concentration suffisante. Comme l'air qui s'échappe de l'appareil contient encore de l'oxygène, on le renvoie dans l'appareil mélangé d'air frais. Le récipient intermédiaire M sert de mélangeur.

L'installation industrielle d'une usine fonctionnant à l'aide de ce procédé demande environ 500 appareils semblables dans lesquels agit l'arc électrique. La génératrice employée par les inventeurs fournissait du courant alternatif à 50 périodes, amené à l'aide d'un transformateur à la tension de 7 500 volts. Avec un voltage de 5 000 volts et un écartement de 38 millimètres entre les pôles, on obtient une belle flamme uniforme et, à 7 500 volts,

la flamme se maintient parfaitement, même avec un écartement de 50 millimètres.

Avec la collaboration de Howles, Mac Dougall a obtenu un rendement de 25 grammes d'acide nitrique par cheval-heure, avec une proportion en poids de 50 p. 100 d'acide nitreux. Afin de prévenir la décomposition du peroxyde d'azote en azote et en protoxyde d'azote à haute température, il convient d'éloigner rapidement l'arc électrique de la zone incandescente.

Procédé Bradley ou de l' « Atmospheric Products Company ». — Les appareils imaginés par Bradley pour la préparation indus-

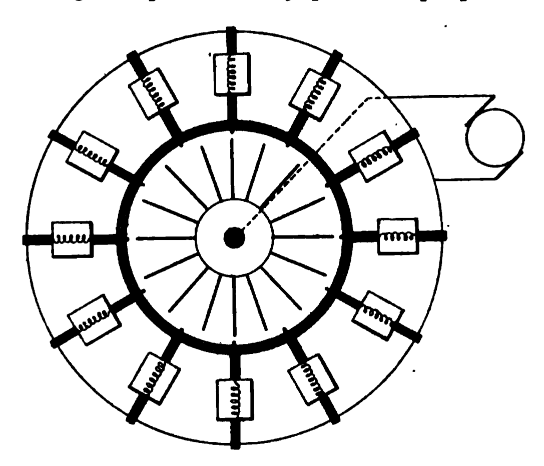


Fig. 165. — Appareil Bradley pour la préparation de l'acide nitrique (coupe horizontale).

trielle de l'acide nitrique par le passage d'étincelles ou d'arcs électriques dans l'air ont été pour la première fois utilisés, en 1902, par l'Atmospheric Products Company qui arriva à des résultats très intéressants comme production d'acide par kilowatt, en utilisant comme source première d'énergie celle fournie par les chutes du Niagara.

En principe, les appareils de Bradley se composent essentiellement d'une sorte de tambour ou cylindre métallique (fig. 165) d'une hauteur de 1,64 m. et d'un diamètre de 1,23 m. appelé *tour*. La paroi intérieure de cette tour est garnie d'un grand nombre d'électrodes disposées concentriquement comme les rayons d'une

roue et formées de courtes pointes de platine. Dans l'intérieur de ce cylindre, s'en trouve un second de plus petit diamètre et dont la surface extérieure est également garnie d'électrodes de platine.

D'après la description qui précède, il est facile de se rendre compte du fonctionnement de l'appareil. Si l'on met en mouvement l'un des deux tambours, en ayant soin de mettre les pointes de platine respectivement en contact avec les deux pôles d'une source puissante d'énergie électrique, ces pointes se trouvent assez rapprochées les unes des autres à de courts intervalles et il se produit des arcs électriques dont le mouvement tournant amène rapidement l'amorçage, puis l'allongement et enfin l'extinction.

Les premiers essais tentés eurent d'abord lieu à l'aide de sources d'électricité statique, mais les résultats obtenus ne furent pas très satisfaisants à cause de l'humidité de l'air due à la proximité des chutes hydrauliques qui servaient à alimenter l'usine. Les hauts potentiels nécessaires furent ensuite produits à l'aide d'une dynamo accouplée à un transformateur et donnant aux bornes de celui-ci un courant de 10 000 volts de tension.

Dans l'espace resté libre entre les deux tambours, on insuffle un mélange de vapeur d'eau et d'oxygène qui, par sa transformation, donnera naissance à de l'acide nitrique. L'appareil utilisait 11 mètres cubes d'air par heure et cet air se chargeait de 2, 5 p. 100 de bioxyde d'azote. Si l'on suppose tout le bioxyde d'azote transformé en acide nitrique, l'énergie absorbée correspondrait à 44 kilowatts-heures par kilogramme d'acide, ce qui représente, dans les conditions de l'exploitation, une dépense de 8,30 fr. environ par 100 kilogrammes d'acide fabriqué.

L'acide nitrique, absorbé par des solutions de soude ou de potasse au fur et à mesure qu'il se produisait, était livré au commerce sous forme de nitrates alcalins.

D'après l'inventeur, la somme totale d'énergie fournie par le générateur d'électricité peut être divisée en deux : l'une utilisée dans la réaction endothermique et l'autre perdue sous forme de chaleur par l'effet Joule produit dans les résistances du circuit d'utilisation et particulièrement dans celle de l'air au travers duquel l'arc électrique manifeste son action. Il est, de plus, à remarquer que, dans cette fabrication, les courants alternatifs à grande fré-

quence permettent d'abaisser beaucoup la résistance de l'air, les effets d'ionisation étant toujours favorisés par les hautes fréquences.

De nouvelles recherches ont amené l'inventeur à adopter un système un peu différent du précédent au point de vue de la meilleure utilisation de l'arc. On sait, en effet, qu'un arc électrique ordinaire de grande puissance est toujours volumineux et dense et qu'il est difficile de le faire traverser par une quantité d'air proportionnelle à son intensité électrique. C'est pour cette raison que l'arc voltaïque ordinaire, tel qu'il est produit entre deux tiges cylindriques de charbon ou de métal, ne peut être directement utilisé pour l'oxydation de l'azote de l'air : il faut avoir recours à un procédé détourné, permettant de diviser cet arc de grande énergie en une multitude de petits arcs. En arrivant à produire près de 415 000 étincelles dans un appareil de 5 kilowatts environ, on peut oxyder l'azote d'une manière très satisfaisante, mais on conçoit que le prix de revient d'une pareille installation ne permette pas de fabriquer l'acide nitrique dans des conditions favorables au point de vue économique.

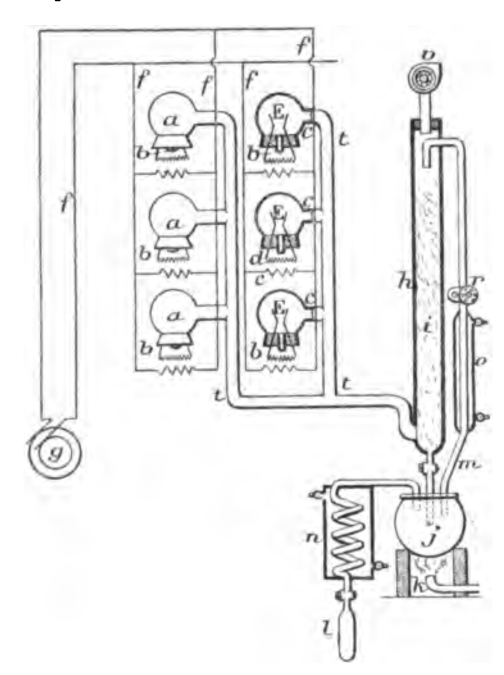


Fig. 166. — Dispositif d'installation pour la préparation de l'acide nitrique par le procédé Bradley.

La figure 166 représente schématiquement un des dispositifs employés. Les récipients *b* reçoivent les électrodes E et ils sont munis de deux ouvertures, l'une *a*, située à la partie inférieure, pour l'arrivée de l'air et l'autre *c* pour la sortie des produits formés. Le courant électrique est fourni à l'appareil à l'aide d'une

dynamo *g* et d'appareils transformateurs placés près de chaque récipient. Les produits qui prennent naissance dans ces derniers arrivent à l'aide des tubes *tt* dans la tour de condensation *h*. Une pluie d'acide sulfurique tombant de *v* dissout les gaz et entraîne le liquide dans une chaudière *j* chauffée par un foyer *k*. Les gaz évaporés se condensent enfin dans un serpentin *n*, puis se rendent dans un récipient tubulaire *l* où l'on peut les recueillir à l'état liquide.

L'usine électrochimique, mise en marche en 1902 pour exploiter ces procédés, dut cependant bientôt s'arrêter par suite de difficultés diverses, bien que, en utilisant 150 000 chevaux pris sur les chutes du Niagara, elle eût pu facilement alimenter le monde entier en nitrate de soude. La principale difficulté provenait de la mauvaise utilisation de l'énergie, une grande dépense de force étant exigée pour la mise en marche des tambours rotatifs. Pour élever le rendement, on a travaillé pendant un certain temps avec un mélange d'air et d'oxygène fourni par les appareils Linde. Comme il est nécessaire de ne pas laisser élever la température au-dessus de 80° sous peine d'amener la disparition des produits obtenus, on assurait le refroidissement interne de l'appareil au moyen d'une rotation rapide et d'une vive circulation de l'air. Mais, malgré ces perfectionnements, l'usine installée a cessé de fonctionner, ainsi que nous venons de le dire.

M. Birkeland fait du reste remarquer que la distribution de l'énergie électrique sous une multitude d'arcs extrêmement petits ne provient pas d'une sage théorie, car il est au contraire préférable, ainsi que nous le montrera la description du procédé norvégien, d'utiliser un arc de grande surface, mais en faisant agir sur lui un champ magnétique, capable de le maintenir constamment dans une position convenable.

Procédé Kowalski et Moscicki. — Les premiers essais effectués par ces savants dans le but de fabriquer électriquement de l'acide nitrique eurent comme point de départ la remarque faite par Kowalski en 1898, que la quantité d'oxyde d'azote formée par les décharges électriques dans l'air augmente rapidement avec la fréquence du courant alternatif employé.

Les réactions qui se passent entre l'azote et l'oxygène de l'air, sous l'influence de la décharge électrique, peuvent être représentées par les trois réactions suivantes :

$$2Az + 2O = 2AzO;$$
$$2AzO + O = Az^2O^3;$$
$$AzO + O = AzO^2.$$

La figure 167, qui représente le schéma d'une installation fonctionnant à l'aide de ce procédé, permet de se rendre compte du dispositif employé. Le courant fourni par un alternateur *a*, après avoir alimenté un transformateur *ps*, arrive aux conducteurs *c* et *c'* entre lesquels sont branchés en parallèle les appareils *r* producteurs de gaz nitreux. Les arcs jaillissent entre les électrodes *e* et *e'* de chacun de ces appareils, constitués par des chambres en verre traversées par le courant gazeux. Des condensateurs *d*, des bobines *b'*, *b* et B complètent ce dispositif et facilitent la marche des opérations.

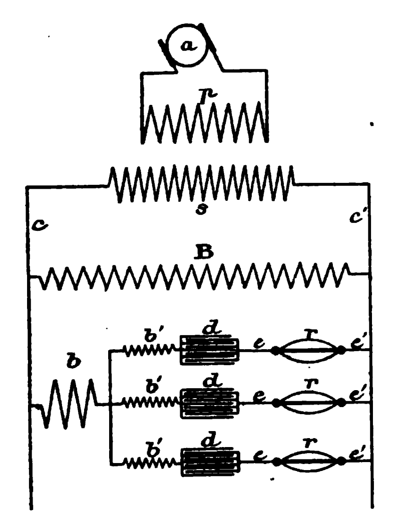


Fig. 167. — Procédé Kowalski et Moscicki pour la fabrication électrochimique de l'acide nitrique.

Les courants alternatifs employés ont été jusqu'à 75 000 volts dans certains essais et les fréquences se manifestaient jusqu'à 10 000 par seconde ; les électrodes employées étaient en aluminium et groupées autour d'une tige centrale placée elle-même à l'intérieur d'une tour garnie intérieurement de pointes de même métal. La décharge oscillatoire est généralement fournie par un courant de 50 000 volts, à l'aide de condensateurs formés par des tubes en verre mince argenté sur ses deux faces. Quant au rendement en acide nitrique, il est égal à 53 grammes environ par kilowatt-heure ; il peut être doublé si l'on ajoute 50 p. 100 d'oxygène à l'air.

En fabriquant l'oxygène nécessaire à la réaction par électro-

lyse ou mieux encore, en extrayant ce gaz de l'air liquide, il est probable que la fabrication de 1 kilogramme d'acide n'entraînerait pas une dépense de courant supérieure à 10 kilowatts-heures.

Le rendement paraît être indépendant de la capacité des condensateurs intercalés sur le trajet de la décharge, mais il augmente quand on agit sur de faibles volumes d'air fréquemment renouvelés ; il paraît également subir l'influence de la pression.

Le prix de revient de l'acide nitrique fabriqué d'après le procédé de MM. Kowalski et Moscicki peut être établi approximativement, malgré l'imperfection des résultats obtenus jusqu'ici, en admettant que le kilowatt-heure produit par des générateurs hydrauliques coûte en moyenne 0,0095 fr. ; on pourrait ainsi fabriquer de l'acide à raison de 9,50 fr. les 100 kilogrammes. Si l'on remarque, en plus de cela, que l'énergie fournie par les chutes d'eau importantes, en particulier par celles du Niagara, peut être obtenue à un bien meilleur compte, on arrive à cette conclusion que pour 5,50 fr. environ, on peut fabriquer 100 kilogrammes d'acide nitrique tout en faisant des bénéfices importants et très suffisants pour assurer une large part aux frais généraux, à l'intérêt et à l'amortissement du capital. Le prix actuel de cet acide étant, en moyenne, de 26 à 28 francs les 100 kilogrammes, on peut se rendre compte combien l'industriel, en particulier, et l'agriculture elle-même auraient l'un et l'autre intérêt à s'entendre pour faciliter la fabrication et l'écoulement d'un produit qui, soit sous sa forme élémentaire, soit combiné à des bases (potasse, soude ou chaux), rendrait les plus grands services à la végétation.

Procédé Perot et Coupier. — Sir James Dewar ayant découvert en 1880 la formation, dans l'arc électrique, de nitrite et de cyanogène, de nombreux essais eurent lieu ensuite dans le but de chercher à déterminer, à l'aide de lampes Siemens et de bougies Jablochkoff, actionnées par un courant alternatif, la quantité d'acide nitreux produite. Avec la machine de Siemens, le maximum obtenu était de 804 milligrammes par heure ; avec un courant de plus haute intensité fourni par une machine de Méritens, le rendement fut meilleur et il alla jusqu'à 1 257 milligrammes par

heure, la quantité d'énergie électrique employée à cet effet pouvant être évaluée à 1 kilowatt environ.

On peut donc conclure de ces expériences que l'acide nitrique peut prendre naissance dans l'arc, mais qu'il se transforme par réduction en anhydride nitreux au contact du charbon des électrodes maintenues à une très haute température.

En 1892, les mêmes expériences quelque peu modifiées, furent répétées par Sir William Crookes qui montra qu'au contact de l'air, l'azote fournit, sous l'influence d'un fort courant d'induction, une flamme renfermant de l'acide nitreux et de l'acide nitrique.

En 1895, Perot et Coupier, après de nouvelles recherches sur l'oxydation de l'azote de l'air sous l'influence des décharges électriques agissant sur cet air, purent construire un appareil composé d'une ampoule, dans laquelle une certaine masse d'air était soumise à l'action d'un courant alternatif à haute tension.

En renouvelant continuellement cet air et en le faisant absorber par des liquides convenables, on peut arriver, d'après les approximations de ces savants, à produire par kilowatt-an, environ 360 kilogrammes d'acide monohydraté, l'année étant comptée de trois cent soixante-cinq jours et ces derniers de vingt-quatre heures, c'est-à-dire les appareils étant supposés fonctionner sans arrêt ou se remplacer mutuellement si certaines réparations amènent le repos de l'un d'eux.

Le procédé Helbig qui consiste à préparer électrolytiquement de l'acide nitreux en amenant un courant électrique dans l'air liquide, n'a pas eu de suite, malgré l'intérêt qu'il présente au point de vue économique, l'air liquide pouvant être déjà obtenu à un prix de revient relativement faible et les récents procédés mis en essai nous réservant pour l'avenir d'heureuses surprises à ce sujet.

Dans l'appareil Helbig, le courant électrique fut fourni tout d'abord par une bobine d'induction donnant environ 3 500 volts ; dans la suite, on a employé un courant alternatif de 42 périodes et de 8 à 9 ampères sous 100 volts. Dans ces conditions, il se forme une poudre bleu ciel, devenant liquide à la température de — 110° et qui est l'anhydride de l'acide nitreux.

Procédé Cohn et Geisenberger : azote dissous dans un électrolyte. — On peut facilement obtenir de l'acide nitrique à l'aide de l'azote de l'air en utilisant à cet effet l'azote dissous dans un électrolyte, celui-ci étant composé, dans le cas qui nous occupe, d'une solution de soude ou d'acide sulfurique étendue d'eau (eau acidulée). L'appareil se compose d'une série de réservoirs étanches, pouvant supporter une pression de plusieurs kilogrammes et contenant l'électrolyte ; dans ces réservoirs, sont disposées des électrodes formées de plaques de fer percées de trous et dont les bords sont légèrement courbés vers le bas ; elles sont de plus disposées en chicane et isolées du récipient. L'air qui circule au travers des électrodes reste toujours en contact avec le liquide électrolysé et, pour augmenter le rendement de ces appareils, on les groupe par batteries à plus ou moins grand nombre d'éléments suivant l'importance de la fabrication.

Procédé Darling. — La préparation industrielle de l'acide nitrique par l'électrolyse de nitrates fondus a été réalisée par M. Darling qui, après de nombreux essais dans le laboratoire, est parvenu à construire des appareils industriels où l'on peut traiter par jour environ 750 livres de nitrate de soude et recueillir l'acide nitrique et le sodium séparés au cours de l'opération.

Comme il est essentiel de ne pas laisser le métal prendre naissance au contact du nitrate, il faut avoir recours à un diaphragme poreux placé entre les électrodes positive et négative; mais la difficulté réside surtout dans la constitution de ce diaphragme. La température de la réaction étant très élevée et l'électrolyte fondu étant un agent chimique très destructeur, on ne peut songer à se servir de diaphragmes poreux : celui qui réussit le mieux consiste en une masse d'oxyde de magnésium en grains, maintenue dans une position fixe par des parois de tôle de fer perforée.

Nous n'avons pas à insister sur la préparation mécanique de cette substance, réalisée par la fusion au four électrique, mais nous mentionnerons que la magnésie étant une matière première coûteuse, le moyen fut trouvé de la remplacer par un mélange de magnésite broyée et calcinée et de ciment de Portland ; une fois durci, le produit obtenu devient un excellent diaphragme et

il résiste aussi bien à l'attaque du nitrate de soude qu'à celle de l'hydrate.

Le creuset servant à l'électrolyse ignée se compose d'un pot en fonte logé dans un massif en briques réfractaires et servant en même temps d'électrode positive. Une couche de 15 centimètres environ de matière isolante et infusible est disposée au fond du vase et elle supporte un vase poreux, en laissant entre ce dernier et le récipient extérieur un espace annulaire de 7,5 cm. de largeur destiné à contenir le nitrate de soude. A l'intérieur du vase poreux, se trouve l'hydrate de sodium dans lequel plonge l'électrode négative constituée par un tuyau de fer de 10 centimètres et descendant presque jusqu'à la partie inférieure du vase.

La marche de l'opération est la suivante : lorsqu'on chauffe extérieurement le creuset, les électrolytes entrent en fusion, tandis que le nitrate de sodium est décomposé en sodium, peroxyde d'azote et oxygène suivant la réaction :

$$AzO^3Na = \underset{+}{AzO^2} + \underset{+}{O} + \underset{-}{Na}.$$

Le peroxyde d'azote et l'oxygène, c'est-à-dire les substances gazeuses, se rendent à l'électrode positive et sortent par un orifice ménagé dans le couvercle de l'appareil. Le sodium réduit l'hydrate avec dégagement d'hydrogène et probablement formation d'oxyde de sodium et s'élève ensuite dans le vase poreux au-dessus du bain d'oxyde. On a bien soin de le retirer toutes les heures environ avec une cuillère et on le met en bouteille sous une couche d'huile de naphte.

La dépense de courant électrique fourni à chaque creuset est de 400 ampères environ sous 15 volts. Au commencement de l'opération, il est nécessaire d'utiliser une source de chaleur extérieure; mais une fois la fusion commencée, la réaction se continue d'elle-même, l'action du courant ayant également pour effet de maintenir les électrolytes dans un état de fluidité suffisante.

Le peroxyde d'azote, mis au contact de l'eau, se transforme en acide nitrique suivant la réaction :

$$3AzO^2 + H^2O = 2AzO^3H + AzO$$

et les appareils ont un rendement élevé, si l'on tient compte du prix de vente élevé du sodium, malgré la dépense d'énergie électrique nécessaire à cette fabrication.

Procédé Traube et Biltz : électrolyse de l'ammoniaque. — L'ammoniaque électrolysé, en présence d'hydrate de cuivre et de soude caustique, peut fournir assez facilement des nitrites et des nitrates et, ainsi qu'il résulte des études faites sur cette question par MM. Traube et Biltz, la quantité de nitrite formé passe par un maximum, puis diminue par suite d'une oxydation plus complète, en passant à l'état de nitrate.

Au moment où la teneur en nitrite commence à diminuer, l'anode est entourée d'une certaine quantité d'alcali libre, mais lorsque l'oxydation est complète et que le nitrite est passé à l'état de nitrate, il n'existe plus d'alcali à l'état libre : à ce moment, l'acide nitrique formé se trouve partiellement à l'état de nitrate de soude et partiellement à l'état de nitrate d'ammoniaque.

Lorsqu'on emploie comme anode une tige de platine, l'oxydation électrolytique d'un mélange liquide de soude et de nitrite de sodium s'effectue assez rapidement, mais avec une anode de fer, elle est beaucoup moins rapide, ainsi qu'il a été constaté expérimentalement.

L'action de l'hydrate de cuivre comme agent d'oxydation rapide, reconnue par MM. Traube et Biltz comme importante, a été niée par MM. Müller et Spitzer, pour lesquels la rapidité d'oxydation du nitrite en nitrate dépendrait seulement de la quantité d'alcali fixe contenue dans la solution.

Cependant, des recherches plus récentes de ces inventeurs tendent à prouver qu'un alcali fixe semble nécessaire et même indispensable pour que l'oxydation de l'ammoniaque ait lieu en présence du cuivre.

Procédé Birkeland et Eyde. — Principe de la fabrication. — Le problème de la fabrication électrique de l'acide azotique à l'aide des éléments de l'air a été résolu d'une façon économique par le professeur Birkeland et l'ingénieur Eyde dont le procédé diffère essentiellement de ceux que nous avons étudiés jusqu'ici, bien qu'il

utilise, comme quelques-uns d'entre eux, l'action de l'arc électrique pour la production des composés nitreux.

Pour se donner une idée de l'importance de cette découverte, effectuée en 1903, il faut remonter à l'année 1897, époque à laquelle Lord Rayleigh indiqua, dans ses observations relatives à l'oxydation du gaz azote, la possibilité d'obtenir de l'acide nitrique en faisant brûler un arc électrique dans un vase contenant une certaine quantité d'air. En même temps qu'une dissolution de potasse caustique coule dans le vase, on insuffle dans celui-ci un mélange de 11 parties d'oxygène et 9 parties d'air, afin de réaliser les conditions nécessaires à la formation du peroxyde d'azote. En une heure, on pouvait ainsi obtenir, pour une dépense de 1 kilowatt-heure, environ 50 grammes d'acide, la capacité du mélange gazeux étant de 21 litres.

La formation du bioxyde d'azote par la réaction

$$Az^2 + 2O + (2 \times 21\,600 \text{ calories}) = 2AzO$$

est endothermique et les 43 200 calories correspondent à 50,1 watts-heures.

La considération des effets de masse dans l'équilibre chimique permet du reste de calculer la quantité d'énergie nécessaire pour produire 1 kilogramme d'acide. Théoriquement, il faut utiliser 8 745 kilowatts-heures par 1,9 kg. d'acide nitrique contenant 477 grammes de l'élément azote. Le rendement est de plus fonction de la température qui règne au sein de la réaction et il y a toujours avantage à substituer à l'étincelle l'arc électrique proprement dit produit entre des substances difficilement volatilisables.

On sait que ce sont les recherches de Lord Rayleigh sur l'oxydation de l'azote qui ont amené ce savant, en collaboration avec Sir William Ramsay, à la découverte de l'argon. Dans son mémoire, Lord Rayleigh n'a pas manqué de faire ressortir les difficultés électriques que l'on rencontre pour obtenir une flamme à haute tension, suffisamment stable pour oxyder l'azote ; le transformateur utilisé dans les expériences précédentes avait, à circuit secondaire ouvert, un voltage de 8 000 volts environ, mais qui descendait à 2 000 lorsque la décharge passait dans l'appareil.

La mise en pratique, sur une grande échelle, de cette méthode pour produire industriellement de l'acide nitrique n'était pas sans inconvénients, car elle se heurtait à de graves difficultés. Tout d'abord, on ne peut employer directement une tension donnée continue, car la conductibilité électrique de l'air surchauffé augmente rapidement avec l'élévation de température. Ensuite, pour la production en grandes quantités d'un produit tel que l'acide nitrique, il faut pouvoir maintenir la flamme dans un grand état de stabilité pendant sa combustion en même temps qu'on doit lui conserver un bon facteur de réduction ; et cela est d'autant plus délicat à réaliser qu'il faut, avant tout, obtenir la plus grande quantité possible du produit avec le minimum de dépense d'énergie et d'appareillage.

Tout cela explique pourquoi la solution économique de ce problème si simple en apparence de la synthèse électrochimique de l'acide nitrique à l'aide des éléments de l'air a demandé tant de temps de recherches. Toutefois elle est arrivée à un heureux résultat, car la description du procédé Birkeland-Eyde que nous allons donner au lecteur pourra le convaincre qu'il ne s'agit pas ici de simples essais de laboratoire, mais bien d'une véritable fabrication industrielle de l'acide nitrique et des nitrates, pouvant rivaliser, comme prix de revient et comme qualité, avec les fameux nitrates naturels du Chili dont nous déplorions précédemment l'épuisement futur, mais certain.

A la suite des expériences de Lord Rayleigh, Sir William Crookes, exposant en 1898 l'état de la question, voyait, dans les recherches de son célèbre confrère, la possibilité de résoudre industriellement le problème en utilisant les chutes du Niagara. Un calcul simple lui permit de se rendre compte qu'à raison de 1/70e de penny par kilowatt-heure, le nitrate de soude peut être fabriqué à raison de 125 francs la tonne, le prix courant du nitrate du Chili étant de 185 francs environ la tonne. On voit donc là justifiée cette belle parole prophétique et sage de ce même savant :

« Le laboratoire, avec le concours des forces hydrauliques, sauvera le monde de la famine. »

Eh bien, le procédé Birkeland-Eyde, qui permet d'arriver à ces desiderata, consiste à se servir, non de l'étincelle, mais de la

flamme électrique de l'arc, rendue stable et de grande surface par l'intermédiaire d'un électro-aimant, pour oxyder l'azote de l'air, avec le minimum de dépense d'énergie et le plus grand rendement en acide. L'azote et l'oxygène mis en liberté pendant le premier passage du courant se combinent d'abord sous forme de bioxyde d'azote AzO, tandis que celui-ci, au contact d'une nouvelle quantité d'oxygène libre, forme de l'anhydride azoteux, ou peroxyde d'azote AzO^2. En présence d'une certaine quantité d'eau, ce dernier donne finalement de l'acide azotique, d'après la réaction :

$$4AzO^2 + 2H^2O + 2O = 4AzO^3H.$$

Un lait de chaux, destiné à l'absorption presque complète du gaz ainsi produit convertit la chaux en un mélange de nitrite et de nitrate de calcium, qui prennent tous deux naissance d'après l'équation chimique suivante :

$$2CaO^2H^2 + 4AzO^2 = 2AzO^2Ca + 2AzO^3Ca.$$

Comme le nitrate de calcium seul est précieux comme engrais, il convient de convertir le nitrite en nitrate : on arrive à ce résultat de la façon la plus simple en faisant agir sur lui une partie de l'acide nitrique déjà condensé. Le nitrite se trouve décomposé et la chaux est entièrement convertie en nitrate dans le liquide obtenu. Une évaporation produite par la circulation des vapeurs sortant de l'appareil permet finalement de recueillir le nitrate à l'état solide, ce qui rend ainsi ce sel directement utilisable.

Description et fonctionnement de l'appareil Birkeland-Eyde. — L'appareil de MM. Birkeland et Eyde consiste donc à utiliser l'action de l'arc électrique pour la production de réactions chimiques déterminées d'avance et en limitant son rôle de telle façon qu'aucune réaction secondaire ne vienne à l'encontre des produits déjà formés. Les phénomènes qui se passent dans l'application de ce procédé ayant été très peu éclaircis jusqu'à ce jour, nous croyons utile, pour en faciliter la compréhension, d'insister un peu sur la description du procédé.

Si l'on dispose deux électrodes de cuivre terminées en pointe

aux bornes d'un alternateur à haute tension, de manière qu'elles soient disposées suivant l'équateur, c'est-à-dire perpendiculairement à la ligne des pôles d'un fort électro-aimant, les extrémités des électrodes étant bien au milieu du champ magnétique, on peut observer facilement la production d'une flamme, due à l'électricité, qui prend nettement la forme d'un disque, au lieu de posséder celle d'un cylindre ou d'un cône renversé comme cela se produit généralement dans le phénomène de l'arc électrique ordinaire.

Le professeur Birkeland fut amené à cette remarque au cours d'une expérience dans laquelle il employait un courant continu de 40 ampères sous 600 volts : un contact s'établit accidentellement avec les pièces métalliques voisines de l'appareil, et il se forma au point de contact un arc ayant acquis par l'action du champ magnétique très intense développé de cette façon la forme d'un demi-disque d'environ 10 centimètres de diamètre (fig. 168) et se manifestant avec un son intense. C'est alors que Birkeland, après s'être rendu compte de ce qui avait dû se passer dans ce phénomène et pour étudier celui-ci de plus près, se servit d'un courant de 2 ampères sous un voltage de 3 000 volts, les électrodes de l'arc étant placées équatorialement entre les deux pôles d'un électro-aimant et la distance qui les séparait étant toujours maintenue égale à 2 millimètres. La même expérience, répétée à Genève en présence de nombreux physiciens et à l'aide d'une puissante machine dynamo Thury, donna des résultats toujours comparables et, comme précédemment, le sifflement de l'arc était tel, qu'il devenait presque intolérable et assourdissant.

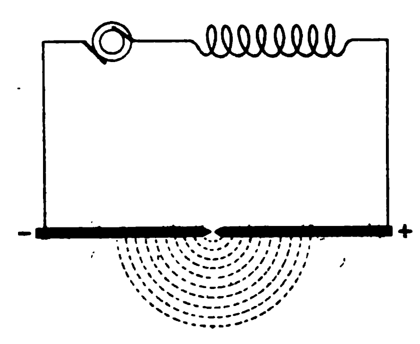


Fig. 168. — Demi-disque lumineux produit par un courant continu.

Si, au lieu de courant continu, on emploie pour cette expérience un courant alternatif à haute tension, on obtient une flamme mince, de forme comparable à la première (fig. 169), mais avec un disque plus complet.

La figure 170, qui représente la flamme de cet arc photographiée, a été obtenue au moyen d'électrodes constituées par un tube de cuivre de 15 millimètres de diamètre environ', refroidies intérieurement par une circulation d'eau. La tension électrique employée était de 5 000 volts, le courant alternatif étant à raison de 50 périodes par seconde, et les extrémités des électrodes étant à une distance fixe d'environ 8 millimètres l'une de l'autre.

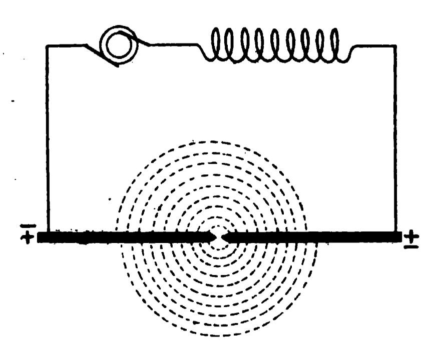


Fig. 169. — Disque lumineux produit par un courant alternatif.

Le refroidissement des électrodes au moyen de l'eau absorbe évidemment, sous forme de chaleur, une certaine quantité de l'énergie électrique fournie, la perte pouvant être évaluée à 7,5 p. 100 environ de l'énergie fournie à l'arc.

M. Birkeland explique la formation de ces disques lumineux de la façon suivante : dès que le courant électrique se manifeste, il naît, aux extrémités des électrodes très rapprochées l'une de l'autre, un arc très court qui établit pour ce courant un conducteur facile à déplacer et à étirer dans un champ magnétique intense et étendu, puisqu'il comprend vers le centre près de 4 500 lignes de force par centimètre carré. Une fois formé, l'arc se déplace alors dans une direction perpendiculaire aux lignes de force, d'abord avec une grande vitesse, puis avec une vitesse moindre jusqu'à ce que les extrémités des électrodes éloignent l'arc. La longueur de l'arc augmentant, sa résistance grandit aussi, de telle sorte que la tension monte jusqu'à suffire à la création d'un nouvel arc sur les pointes des électrodes. La résistance de ce petit arc est très faible et la tension entre les électrodes baisse instantanément, tandis que l'arc allongé se trouve éteint.

Lorsqu'on se sert, pour réaliser ces phénomènes, d'un courant alternatif, tous les arcs qui ont une direction positive, à un instant donné, passent dans un sens, tandis que tous les arcs qui ont une direction négative, au même instant, passent dans l'autre : c'est

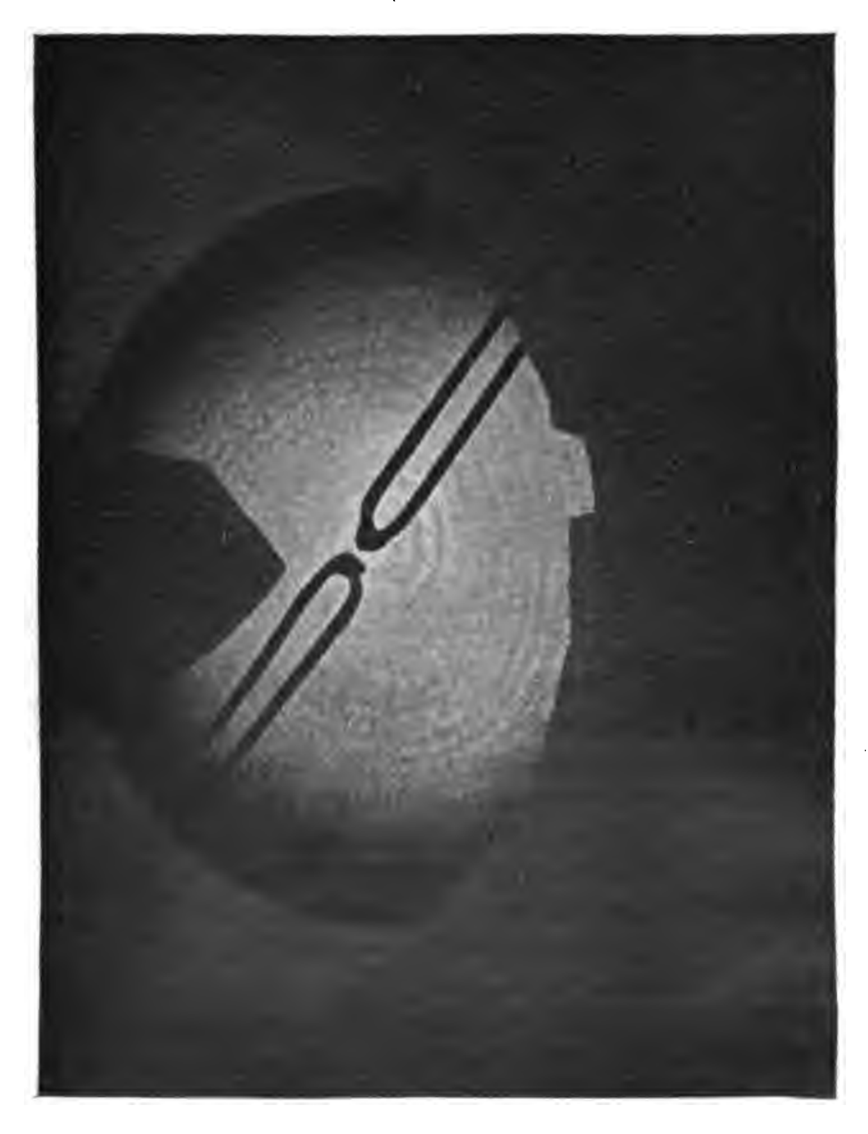


Fig. 170. — Photographie du disque lumineux produit au moyen d'électrodes de cuivre (procédé Birkeland-Eyde).

pour cette raison que le phénomène se manifeste toujours à l'œil sous forme d'un disque lumineux et complet, alors qu'avec le courant continu, on ne perçoit qu'un demi-disque.

Pour se rendre compte de la cause du bruit intense que l'on entend pendant que la flamme brûle, on peut employer un oscillographe qui permet d'obtenir très facilement la courbe de tension pour les électrodes et celle du courant. Les deux courbes dessinées (fig. 171) représentent la tension pour les électrodes : celle qui est

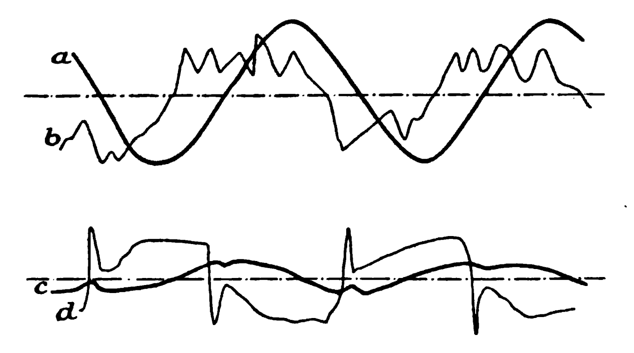


Fig. 171 et 172. — Courbes relatives au fonctionnement de l'arc dans le procédé Birkeland-Eyde.

dentelée *b* a été obtenue avec la flamme discoïde en marche, tandis que celle qui possède une forme sinusoïdale assez régulière *a*, représente la tension une fois que les électrodes ont été suffisamment écartées l'une de l'autre pour éteindre la flamme. Avec les flammes de grande surface et à combustion, il n'y a, en règle générale et comme le montre la figure 172, qu'un seul arc chaque fois que le courant change de sens. Sur cette figure, la courbe à points très aigus *d* représente la variation de tension, tandis que la courbe *c* est relative au courant.

En somme, lorsqu'on emploie un courant alternatif pour la production de l'arc, l'électro-aimant étant, bien entendu, toujours alimenté par du courant continu, on obtient un disque complet, stable, homogène et très éclairant.

Nous arrivons ainsi à la description du four Birkeland-Eyde qui est l'élément fondamental de la fabrication électrochimique de l'acide nitrique. Ce four, d'une forme nouvelle et très ingénieuse, se compose de matériaux réfractaires capables de résister à la haute

température qui règne dans la chambre à feu et, extérieurement, il est enveloppé d'une armature métallique (fig. 173 et 174). Le premier appareil construit se composait d'une chambre étroite placée au centre et dans une direction perpendiculaire à celle des lignes de force d'un système d'aimants composé de deux puissants électro-aimants ayant leurs pôles tournés en dedans vers la partie centrale de l'appareil, dans l'axe de la chambre à feu. L'arc électrique est produit avec une seule paire d'électrodes refroidies intérieurement par une circulation d'eau, ainsi qu'il a été dit précédemment, et au moyen d'une quantité d'énergie égale à 1 000 chevaux environ, on peut facilement obtenir des flammes ayant 1,80 m. de diamètre. L'appareil possède une hauteur de 2 mètres environ, l'espace central où se produit la flamme électrique n'ayant que 80 millimètres de largeur.

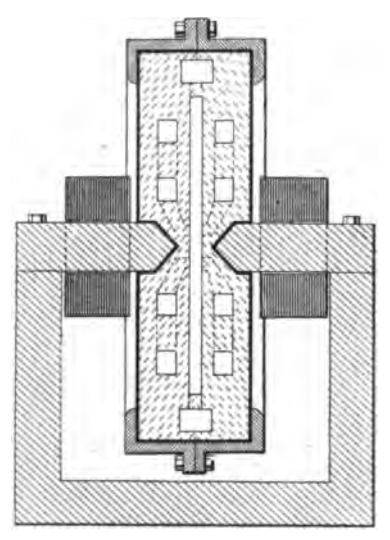


Fig. 173. — Coupe schématique verticale du four Birkeland-Eyde.

Le premier four a été construit pour absorber une énergie de 5 chevaux environ ; il a été essayé en 1903 à la fabrique de Frognerkilleus, à Christiana ; l'air arrivait par les électrodes et il était lancé dans l'appareil avec une vitesse de 150 litres par minute. Comme on le voit par la figure 175, cet air sort du four par des conduits amenant les produits d'oxydation dans des tours pour les transformer ensuite en acide nitrique et finalement en nitrates.

Les fours de grande puissance actuellement utilisés à l'usine de Notodden ont subi différents perfectionnements, ainsi qu'on peut en juger par la différence qui existe entre leur mode de construction et l'agencement de leurs pièces. L'air qui est destiné à alimenter la flamme, pénètre dans l'appareil par les parois latérales de la chambre centrale et les deux électro-aimants qui donnent naissance au champ magnétique ont leurs pôles dirigés de chaque côté de la chambre à flamme, en laissant libre entre eux un espace

de 10 centimètres environ. Les gaz nitrés d'oxydation qui prennent naissance dans l'appareil, s'échappent par une conduite disposée à cet effet et protégée, dans le parcours qu'elle suit dans la chambre centrale, par des parois réfractaires afin d'être soustraite à la haute température qui y règne.

Le degré de stabililité de ce four est remarquable et il peut être utilisé pendant toute une année, si sa construction a été soigneusement surveillée, sans qu'aucun réglage ne soit nécessaire; maintenu en marche avec une flamme produite par 300 kilowatts environ, il ne demande qu'un entretien et des réparations très simples, le garnissage réfractaire ne demandant à être renouvelé que tous les cinq mois environ et les électrodes, toutes les trois ou quatre semaines.

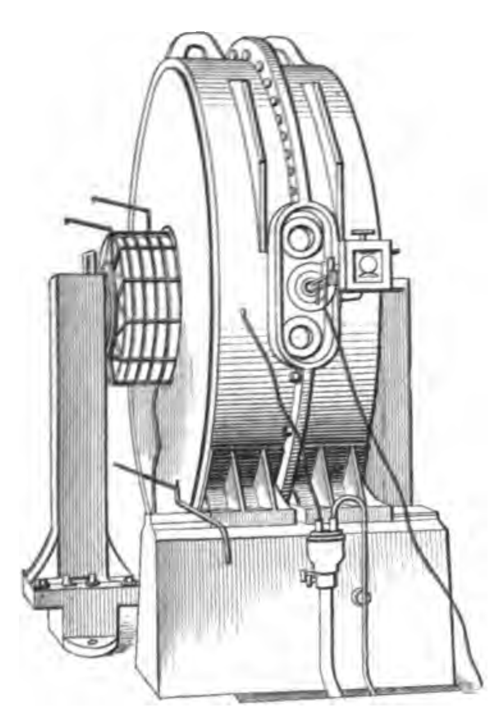


Fig. 174. — Vue extérieure du four Birkeland-Eyde.

Certains fours, actuellement en construction, permettront d'utiliser une flamme horizontale; l'accès de l'air a lieu d'un côté du four et le départ des gaz oxydés, de l'autre côté. La marche théorique de cet appareil ne diffère du reste en aucun point de celle du four que nous venons de décrire.

Tours d'oxydation et d'absorption. — La fabrique de Notodden, qui s'occupe de la préparation industrielle de l'acide nitrique par les procédés Birkeland-Eyde, se compose de quatre bâtiments situés sur le prolongement l'un de l'autre et comprenant : le bâtiment des fours avoisinant les tours d'oxydation dont nous allons parler; le bâtiment des tours d'absorption où l'acide se condense ; le bâtiment

de fabrication du nitrate de chaux et enfin le magasin destiné à l'emballage et à l'expédition du nitrate. Une voie ferrée de faible largeur met en communication facile et économique les différentes parties de l'usine et se prolonge jusqu'à un petit port d'où les produits sont embarqués pour les différents points des côtes de Norvège où les autres régions du continent.

L'énergie électrique nécessaire à la fabrication de l'acide nitrique (fig. 176) est fournie à raison de 32 francs le kilowatt-an par une usine où l'on a installé, dans ce but, une machine génératrice de 2000 kilowatts donnant un courant de 5 000 volts de tension. Les fours, qui sont au nombre de trois, emploient chacun 500 kilowatts. L'air extérieur, envoyé dans ces fours au moyen de ventilateurs, les traverse avec une vitesse de 25 000 litres à la minute et sort de l'appareil par un canal collecteur à une température voisine de 600°, qui est beaucoup plus élevée que celle que les gaz doivent posséder dans les autres appareils destinés à la production définitive de l'acide nitrique. Pour cela, les gaz traversent une chaudière tubulaire qui abaisse la température à 200°, puis des tubes réfrigérants qui amènent cette température entre 50° et 60° et qui sont disposés à la partie supérieure de deux grandes tours où l'oxydation de l'azote doit se produire.

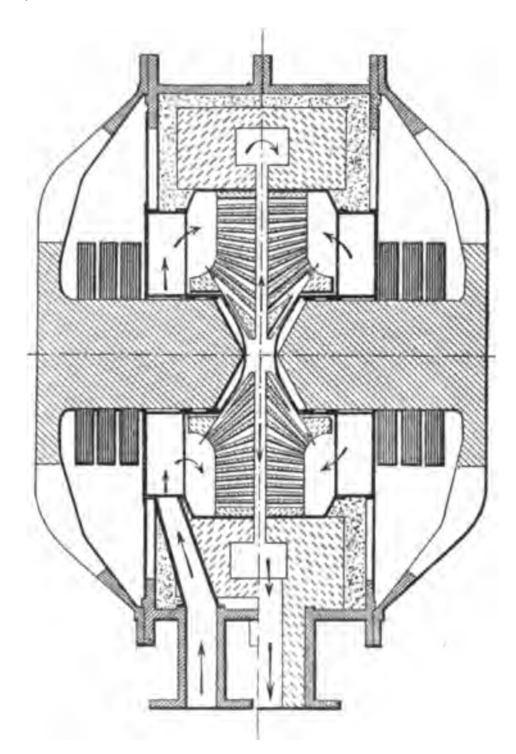


Fig. 175. — Coupe montrant la marche des gaz dans le four Birkeland-Eyde.

Ces *tours d'oxydation*, comme on les appelle, sont constituées par des réservoirs en tôle de forme cylindrique et sont revêtues

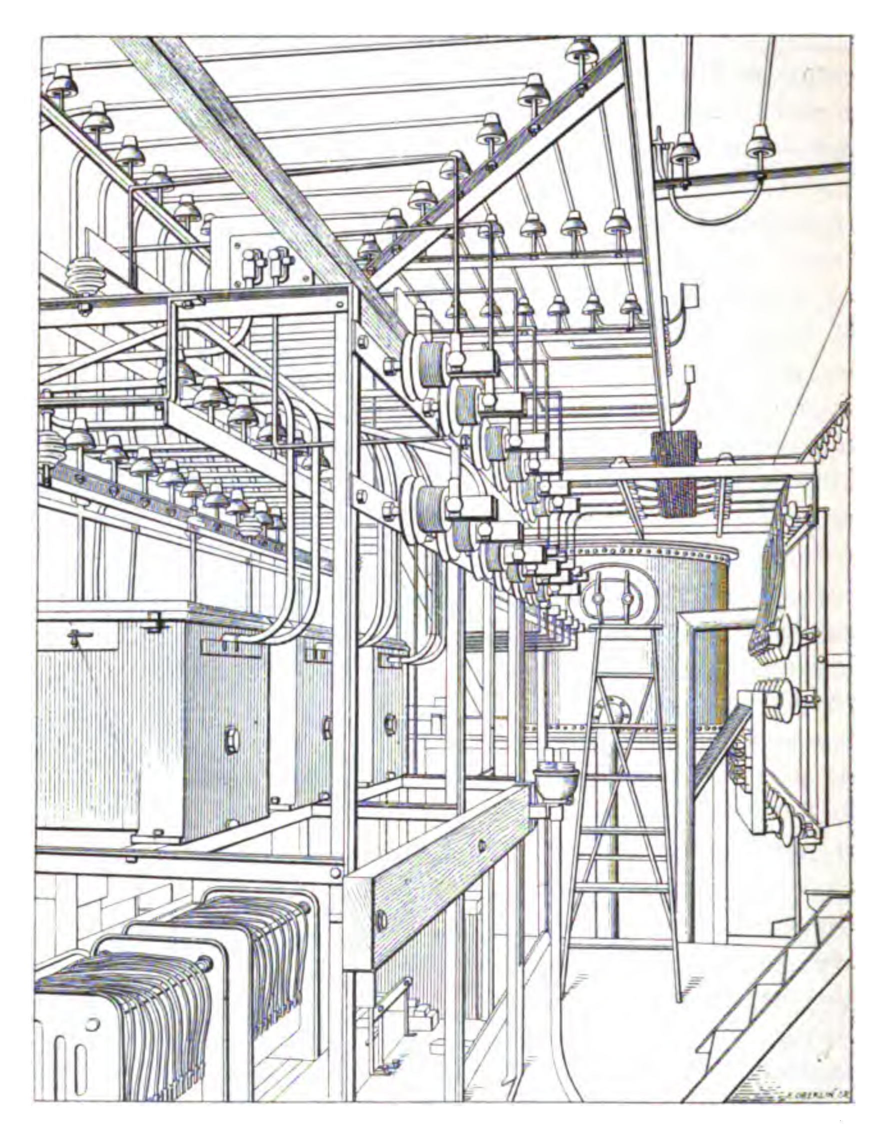


Fig. 176. — Tableau de distribution d'énergie électrique de l'usine de Notodden (fabrication électrochimique de l'acide nitrique).

intérieurement de matériaux capables de résister aux acides. C'est dans ces tours que la combinaison azotée produite dans les fours se transforme et que l'oxyde d'azote AzO passe à l'état d'acide nitreux ou peroxyde d'azote AzO^2.

Les gaz nitreux, envoyés ensuite au moyen d'un ventilateur dans les *tours d'absorption*, se transforment directement en acide nitrique.

La première combinaison s'effectue suivant la réaction classique :

$$AzO + O = AzO^2$$

et la seconde, suivant la formule :

$$2AzO^2 + H^2O = AzO^3H + AzO^2H,$$

la présence de l'eau étant indispensable pour transformer les vapeurs nitreuses en acide nitrique.

Au cours de la même opération, il y a production d'oxydes inférieurs d'azote :

$$2AzO^2H = AzO^2 + AzO + H^2O,$$

qui se forment avec l'acide nitreux et l'acide nitrique; mais ils s'oxydent de nouveau, de sorte que la même série de transformations, de combinaisons et de décompositions se reproduit continuellement.

Les *tours d'absorption* ont une forme prismatique, avec une section de 4 mètres carrés et une hauteur de 10 mètres environ; elles possèdent donc une capacité de 40 mètres cubes et sont remplies de fragments de quartz de moyenne grosseur jusqu'aux deux tiers de leur hauteur. Comme dans tous les appareils de ce genre, les vapeurs acides et l'eau circulent en sens inverse; cette dernière humectant continuellement le quartz, elle se charge de plus en plus d'acide nitrique, tandis que les autres produits azotés, insuffisamment oxydés, se réoxydent dans les tours : finalement on obtient une concentration à 50 p. 100 environ, et l'on recueille le liquide dans des cuves de granit avant de s'en servir pour la fabrication du nitrate de chaux.

Quant aux vapeurs nitreuses qui n'ont pu encore être absorbées, on a bien soin de ne pas les laisser perdre afin d'augmenter le

rendement et, pour cela, on se sert d'un lait de chaux, ainsi que nous l'avons mentionné plus haut ; celui-ci circule méthodiquement dans une tour disposée à cet effet, en sens inverse des vapeurs, et il se forme, comme nous l'avons vu, un mélange de nitrite et de nitrate de chaux que l'on dédouble par l'acide nitrique :

$$(AzO^2)^2Ca + AzO^3H = (AzO^3)^2Ca + H^2O + AzO^2 + AzO.$$

On obtient finalement, après toute cette série d'opérations, un acide dont les 95 p. 100 correspondent à l'oxyde d'azote provenant des fours; la perte est donc négligeable, au point de vue industriel, l'acide produit dans ces conditions ne contenant, pour ainsi dire, aucune impureté.

Fabrication du nitrate de chaux. — Le nitrate de chaux est produit par l'attaque de calcaire (carbonate de calcium) par l'acide nitrique. La dissolution d'azotate de chaux provenant de la décomposition du mélange de nitrate et de nitrite est amenée, ainsi que l'acide nitrique à 50 p. 100, dans une série de cuves garnies de morceaux de calcaire ayant environ 20 centimètres de diamètre. La réaction qui s'effectue dans ces conditions est très simple ; il y a attaque du calcaire avec dégagement d'acide carbonique et formation de nitrate suivant l'équation :

$$2AzO^3H + CO^3Ca = (AzO^3)^2Ca + CO^2 + H^2O.$$

Il faut avoir bien soin, au cours de l'opération, de disposer dans les cuves une quantité de calcaire suffisante pour que la dissolution acide soit complètement neutralisée et qu'il n'y ait production que de nitrate neutre seulement.

Pour effectuer la concentration du liquide, on se sert, ainsi qu'il a été indiqué précédemment, de la chaleur fournie par la vapeur de la chaudière destinée à refroidir les gaz sortant des fours électriques. On obtient finalement un produit entrant en ébullition à la température de 145° environ et contenant près de 80 p. 100 de nitrate de chaux. En versant la matière liquide dans des tonneaux en tôle, celle-ci se solidifie par refroidissement.

Mais, au lieu d'évaporer le nitrate jusqu'à ce que la dissolution ait atteint son point d'ébullition, on peut le laisser cristalliser ; il

suffit pour cela de porter le liquide à la température de 120° seulement, ce qui économise une petite quantité de chaleur.

De cette manière et à l'aide de l'un quelconque de ces procédés, on peut livrer le nitrate de chaux au commerce, soit en masse ou en gros fragments concassés, soit pulvérisé, soit enfin cristallisé. Il va sans dire qu'au lieu de nitrate de chaux, on pourrait fabriquer de la même manière des nitrates de potasse et de soude; mais la chaux étant toujours vendue à un prix plus faible que la potasse et la soude, on a intérêt à transformer entièrement l'acide nitrique en nitrate calcaire.

Applications industrielles de l'acide nitrique et des nitrates électrochimiques. — La préparation électrochimique de l'acide nitrique par le procédé Birkeland-Eyde rendra de grands services au commerce des engrais, en assurant, dans l'avenir, l'accroissement des terres cultivées, sans que pour cela le nitrate du Chili ait à craindre une concurrence redoutable de la part du nitrate de chaux artificiel. En effet, nous ne sommes pas encore au moment où les gisements de nitrate de soude viendront à disparaître et d'un autre côté, la quantité d'acide nitrique fabriquée électrochimiquement restera encore longtemps à l'état de minimum, les conditions favorables à sa fabrication ne se trouvant réunies qu'en des régions exceptionnelles.

C'est pour cette raison qu'il est difficile de donner, même approximativement, un prix de revient de l'acide nitrique et des nitrates ainsi fabriqués. Il faut, dans chaque cas, tenir compte d'un grand nombre de facteurs, les uns importants, les autres secondaires, mais qui influent tous sur le prix de la marchandise. En particulier, on doit attacher une grande importance à la valeur du terrain, aux dépenses de construction et d'entretien de l'usine et aux frais de fabrication et d'administration. Le prix de l'énergie hydraulique et par conséquent du courant électrique étant très variable avec chaque emplacement d'usine, on ne peut réellement donner un prix de revient que dans un cas bien déterminé, comme par exemple, celui qui nous occupe en ce moment. C'est ainsi que M. S. Thompson, partant du coût de l'énergie électrique plus faible en Norvège que sur le reste du continent, évalue le prix

de revient de la tonne d'acide nitrique monohydraté à 182 francs environ et celui de la tonne de nitrate calcaire (contenant 13 p. 100 d'azote) à 112 francs.

En somme, les paysans et les cultivateurs sont assurés, en ce qui concerne l'azote comme aliment végétal, d'un approvisionnement presque illimité, l'air mettant gracieusement et continuellement à notre disposition les éléments qui le constituent.

Outre les applications du nitrate de chaux comme engrais, on peut déjà entrevoir quels seront désormais pour les simples industriels les avantages de la fabrication électrochimique de l'acide nitrique et des nitrates. Partout où ces substances ont été jusqu'ici avantageusement utilisées, on pourra en faire usage à meilleur compte.

On consomme annuellement, rien qu'en France, près de cinq millions d'acide nitrique. Parmi ses principaux usages, nous citerons son emploi dans la préparation industrielle des azotates de cuivre, de plomb, de mercure et d'argent; dans la fabrication de l'acide sulfurique, de l'acide arsénique et du fulminate de mercure. Le dérochage du cuivre, du bronze et du laiton, l'affinage de l'argent et de l'or, la gravure à l'eau-forte ou gravure sur cuivre, en consomment également de grandes quantités. On emploie de même l'acide nitrique pour la teinture de la laine et de la soie en jaune.

Le nitrate de potassium ou salpêtre est utilisé pour la fabrication de la poudre noire et des mélanges employés en pyrotechnie; on s'en sert également dans le salage des viandes pour leur communiquer une teinte fraîche. Le nitrate de sodium qui, soumis à l'action de la chaleur ou des corps combustibles, se comporte exactement comme le nitrate de potassium, remplace ce dernier dans la plupart de ses usages, sauf dans la préparation de la poudre et des feux d'artifice à cause de sa déliquescence. Un mélange contenant 80 p. 100 de nitrate de sodium et 20 p. 100 de mononitronaphtaline constitue un des explosifs Favier employés comme poudre de sûreté dans les mines riches en grisou. Mêlé aux fumiers, il en augmente les qualités fertilisantes.

La production économique de l'acide nitrique assure donc aux pays dans lesquels les chutes d'eau rendent possible la mise en

œuvre des procédés Birkeland-Eyde, la fabrication de tous les produits (dynamite, poudres de guerre, picrates) nécessaires à la défense nationale sans que ces contrées aient besoin de l'importation de nitrate exotique, indispensable jusqu'ici à la fabrication de l'acide nitrique.

Quant à l'importance de cette découverte au point de vue de la chimie organique, nous n'avons pas à l'apprécier ; il nous suffira d'indiquer qu'un grand nombre de substances appartenant à cette partie de la chimie industrielle générale, et en particulier les matières colorantes artificielles, pourront prendre un développement dont elles n'avaient pas encore pu jusqu'ici bénéficier, malgré leur prix de revient relativement peu élevé, si on le compare aux substances colorantes naturelles.

Perfectionnements à apporter dans cette fabrication. — Rôle de l'air liquide. — D'après M. Grandeau, directeur de la station agronomique de l'Est, il est possible d'entrevoir, dès maintenant, quels sont les perfectionnements que l'on peut espérer apporter à la fabrication du nitrate de chaux par le procédé Birkeland-Eyde.

Ce perfectionnement consisterait surtout à supprimer le traitement du mélange sortant de la tour à lait de chaux pour séparer le nitrate du nitrite qui prend naissance dans cet appareil. De cette façon, on pourrait livrer directement à l'agriculture un produit renfermant environ 15 p. 100 d'azote et constitué par le mélange des deux sels. On a souvent dit et répété que les nitrites, non seulement ne sont pas favorables à la végétation, mais même qu'ils lui sont nuisibles. Or, les récentes recherches de Winogradski sur cette question, et en vue de l'élucider, ont démontré que, précisément, l'azote des matières organiques du sol, avant de devenir de l'acide nitrique par l'action de microbes spécifiques, passe par des états intermédiaires dont un correspond justement à la formation de l'acide nitreux. On peut donc admettre, avec M. Grandeau que, tout comme l'acide nitrique, l'acide nitreux est capable de donner à la plante l'azote dont elle a besoin pour vivre et se développer.

De nombreux essais entrepris par M. Schlœsing à l'École des manufactures de l'État, il y a peu de temps, et par M. Grandeau

au Parc des Princes ont démontré l'exactitude de la double hypothèse de l'innocuité des nitrites et de leur valeur comme aliment des végétaux.

Un second perfectionnement à réaliser dans l'emploi économique du nitrate électrochimique consisterait à appliquer ensemble les procédés Birkeland-Eyde et Frank, afin d'en tirer, économiquement parlant, le meilleur parti possible. Nous avons vu que le procédé Frank nécessite de l'azote pur par la conversion du carbure de calcium en cyanamide calcique ; le procédé Birkeland-Eyde lui présente une grande supériorité par le mélange de l'oxygène avec l'air, car on obtient, grâce à lui, un meilleur rendement en bioxyde d'azote. L'usine italienne qui applique le procédé Frank a, dans le même but, installé la distillation de l'air liquide qui, on le sait, se prête, dans des conditions économiques, à la préparation de l'azote pur. Comme, d'un autre côté, la combustion de l'azote atmosphérique se fait avec une amélioration de rendement très appréciable, comme nous venons de le dire, si l'on opère en présence d'un certain excès d'oxygène, il résulte de tout cela qu'en installant côte à côte les deux industries (cyanamide de calcium et acide nitrique électrochimique), on sera dans les meilleures conditions pour utiliser complètement et sur une vaste échelle les deux éléments, oxygène et azote, provenant de la liquéfaction de l'air.

« Bien loin donc de se considérer comme des rivales, ces deux industries sont appelées à se prêter un mutuel appui. Travaillant ensemble, elles seront à même de fixer l'azote atmosphérique dans des conditions beaucoup plus économiques que si chacune d'elles voulait vivre de sa propre vie. Il est intéressant de noter en passant que ce sera l'air liquide qui constituera un jour le trait d'union entre les deux groupes de procédés. Deux voies sont actuellement ouvertes en vue de parer à l'épuisement des réserves de nitrate du Chili, sur lesquelles a vécu jusqu'à présent le monde civilisé. Ces deux solutions font appel, l'une et l'autre, aux forces hydro-électriques économiques que produisent seules actuellement les chutes des régions montagneuses. Le problème intéresse donc à un haut degré notre pays et il nécessite, en outre, la mise en œuvre des méthodes les plus perfectionnées de la tech-

nique électrique et de la technique chimique ; sa résolution est ainsi liée aux lois les plus importantes et les plus modernes de la Physico-Chimie ».

Grâce à la découverte de Birkeland et de Eyde et à l'application en grand des procédés qu'ils ont déjà si sagement mis en œuvre, on peut être très rassuré, dès à présent, sur l'avenir de l'industrie agricole et voir s'épuiser sans crainte les nitrates du Chili ; la production artificielle des nitrates dans toutes les contrées de l'Europe empêchera la suppression, dont le danger nous a apparu comme menaçant, des mangeurs de blé par les mangeurs de riz, en maintenant la suprématie de la civilisation occidentale.

Considérations techniques sur le rôle de l'électricité dans la fabrication électrochimique de l'acide nitrique. — Opinions de Berthelot et de Birkeland. — D'après Berthelot, la réaction qui s'exerce entre les éléments de l'air dans la préparation de l'acide nitrique par synthèse électrochimique est toujours endothermique au voisinage de la température ordinaire, mais il est pour ainsi dire impossible d'évaluer ce qui se passe aux températures de l'arc ou de l'étincelle, parce que nous ignorons quelles peuvent être les chaleurs spécifiques des gaz simples (en particulier ceux qui nous occupent, c'est-à-dire l'oxygène et l'azote) à ces températures élevées.

En se conformant aux analogies tirées de la connaissance générale des relations constatées entre les chaleurs spécifiques des gaz simples et celles des gaz composés, il paraît probable que la chaleur absorbée dans la formation des oxydes d'azote à l'aide de leurs éléments doit croître en valeur absolue avec l'élévation de température.

On peut donc penser que cette formation, telle qu'elle est réalisée en fait par l'étincelle ou l'arc électrique, demeure endothermique, puisqu'elle s'accomplit par le concours de l'énergie électrique, étrangère au système atomique de ces éléments libres. Son caractère paraît ainsi essentiellement différent de celui de la formation de l'acide nitrique par l'effluve, telle qu'elle a été réalisée par ce savant.

Le mot de « combustion », appliqué à l'oxydation de l'azote par l'électricité n'est pas justifié, car il prête à des équivoques; en effet, cette oxydation, accomplie par une énergie étrangère et extérieure au système atomique avec absorption de chaleur, n'est nullement comparable à la combustion fondamentale du carbone, du soufre ou de l'hydrogène. Il y a donc lieu d'insister, au dire de ce savant, au point de vue de la mécanique chimique, sur cette différence essentielle qui existe entre la synthèse directe de l'acide nitrique opérée à la température ordinaire et la formation des oxydes d'azote opérée aux températures élevées, que l'énergie électrique intervienne dans cette formation ou que la combinaison se produise sans son intermédiaire.

D'après Birkeland, on doit reconnaître tout d'abord que les lois de la thermochimie ne sont sans doute pas vraies, sans une modification considérable, pour l'air ordinaire. Les molécules de l'air peuvent se dissocier et se recombiner sous l'influence de nombreux agents autres que la chaleur. Tous les procédés qui rendent l'air conducteur du courant électrique peuvent donc, jusqu'à un certain point, exercer une influence sur les réactions chimiques qui se passent dans ce gaz, tout comme l'ozone peut être produit, par exemple, à partir de l'oxygène, par l'action des radiations émises par les préparations actives du radium.

Si l'on adopte le point de vue des thermochimistes, on devra admettre que, dans les arcs électriques où l'azote s'oxyde, on a seulement besoin de chauffer fortement l'air; le phénomène électrique ne jouerait donc, dans ce cas, aucun rôle important dans la dissociation et la reconstitution des oxydes, ce qui revient à dire que l'oxydation n'est pas une action électrique spécifique mais une action thermochimique.

D'après M. Guye, la fixation de l'azote atmosphérique sous forme d'acide nitrique, à l'aide des décharges électriques dans l'air, serait de même fonction uniquement de la température et de la pression. Pour combiner l'azote et l'oxygène, comme cela a lieu dans l'arc électrique, il est nécessaire de produire une température très élevée, mais il faut ensuite refroidir assez brusquement le gaz produit pour que la réaction inverse ne se manifeste pas.

Production des nitrites par la réduction électrolytique des nitrates. — M. Müller a montré qu'en employant une solution saturée de nitrate de soude à 85° C. environ, une cathode en cuivre amalgamé et un diaphragme poreux, on peut obtenir un nitrite et l'on arrive à un rendement de 85 à 92 p. 100 jusqu'à transformation de 30 p. 100 du nitrate ; mais au delà de 30 p. 100, le rendement décroît assez rapidement.

En collaboration avec M. Weber, le même inventeur a pu préparer aussi ce même composé en se servant d'une cathode en cuivre spongieux ; il faut avoir soin d'éviter les densités de courant trop élevées, car, dans ce cas, la réduction est poussée trop loin et il se forme de l'ammoniaque. Une densité de courant de 0,25 ampère par décimètre carré donne les meilleurs résultats : 66,3 p. 100 du nitrate sont convertis en nitrite avec un rendement de 90 p. 100. Une solution de nitrate à 20 p. 100 fournit une solution de nitrite à 10 p. 100.

La seule difficulté de la réalisation industrielle de ce procédé réside dans la faible concentration des solutions obtenues ; si la concentration du nitrite s'accroît, le rendement est plus faible à cause de la formation d'ammoniaque et du dégagement d'hydrogène à l'électrode négative.

BIBLIOGRAPHIE

Sur la production de l'acide nitrique par les décharges électriques (J. de Kowalski, *Bulletin de la Société internationale des électriciens*, juin 1903).

L'Electrochimie et les composés oxygénés et hydrogénés de l'azote (Ch. Marie, *Revue générale des Sciences pures et appliquées*, 15 juillet 1905).

Sur la transformation de l'oxygène en ozone aux températures élevées et l'oxydation de l'azote (Fischer et Brachmer, *Physikalische Zeitschrift*, 1er mai 1906 et *l'Éclairage électrique*, 16 juin 1906).

Recherches sur la synthèse directe de l'acide azotique et des azotates à la température ordinaire (Berthelot, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 18 juin 1906 et *La Houille Blanche*, année 1906).

Production des nitrites par réduction électrolytique des nitrates (Müller et Weber, *l'Éclairage électrique*, 11 juin 1904).

La fixation de l'azote et l'électrochimie (A. Guye, *Revue générale des Sciences pures et appliquées*, 15 janvier 1906).

La nitrification électrique par fixation de l'azote atmosphérique (*L'industrie électrique*, 10 et 25 juillet 1906).

La fixation de l'azote de l'air (Sir William Ramsay, *l'Électricien*, 9 juin 1906, traduit du *Times Engineering*).

Procédé électrique pour préparer les composés azotés an moyen de l'air atmosphérique (E. Kasch, *Dingler's Polytechnischer Journal*, t. 318. n° 17, p. 1-15, 25 avril 1903 et *l'Éclairage électrique*, 11 juillet 1903).

Procédés Surcouf pour la fabrication de l'acide nitrique au moyen de l'ozone (*L'Éclairage électrique*, 7 juin et 18 octobre 1902).

La fixation, par oxydation, de l'azote de l'air dans l'arc électrique (Birkeland, *la Revue Scientifique*, 21 et 28 juillet 1906).

Nachrichten d. Königl. Gesellsch. d. Wissensch (Nernst, Gœttingue, 1904).

Oxydation der Stickstoffes in der Hochspannungs flamme (Brœde, Halle, 1905).

Thermodynamik technischer Gasreaktionen (Haber, Munich, 1905).

Les phénomènes qui accompagnent les décharges électriques dans l'air (J. de Kowalski. *l'Éclairage électrique*, 8 juillet 1905).

Fixation de l'azote atmosphérique (*Electrical World and Engineer*, 5 décembre 1903).

Les électrons et l'électricité atmosphérique (*Electrical Review*, t. 3, p. 838-839, 20 novembre 1903).

Combinaison directe de l'oxygène et de l'azote atmosphérique (*La Nature*, 1892, t. 2, p. 78).

Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft (Franz Fischer et Braemer (1906).

Conduction of electricity through gases (J.-J. Thomson, *Camb. Univ. Press.*, 1903, p. 204).

La production électrique de l'acide nitrique avec les éléments de l'air : le nitrate de chaux et l'agriculture, le four électrique Birkeland-Eyde, la fabrique de nitrate de chaux de Notodden (L. Grandeau, in-8° de 60 pages et 29 figures, Berger-Levrault, Paris 1906).

La fixation de l'azote atmosphérique par les procédés électriques (A. Berthier, *l'Éclairage électrique*, 18 novembre 1905).

Production de l'acide nitrique par électrolyse, système de Darling (Ph. Delahaye, *l'Électricien*, 5 avril 1902).

Sur l'oxydation électrolytique de l'ammoniaque en nitrite et nitrate (Jules Garçon, *Bulletin de la Société d'Encouragement*, 28 février 1906, t. 108, p. 221).

Les progrès récents en électrochimie : la fabrication des nitrates (Bertram Blount, *l'Électricien*, 28 janvier 1905).

Fabrication électrochimique de l'acide azotique et des azotates (*La Revue industrielle*, t. 33, p. 288, 19 juillet 1902 et *l'Éclairage électrique*, 6 décembre 1902).

Procédé de la Atmospheric Products Company pour la fabrication électrique des composés azotés (*L'Éclairage électrique*, 6 décembre 1902).

Procédé Birkeland-Eyde pour l'extraction électrique de l'azote atmosphérique (*L'Électricien*, 3 décembre 1904).

Production des oxydes d'azote et de leurs dérivés par l'utilisation de l'azote de l'air (Albert Neubürger, *Bulletin de la Société d'Encouragement*, 31 janvier 1906, t. 108, p. 115).

Sur la chaux azotée (Jules Garçon, *Bulletin de la Société d'Encouragement*, 31 janvier 1906, t. 108, p. 87).

Die Bindung des atmospherischen Stickstoffs (V. Lepel, Greisswald, 1903).

La préparation électrolytique de l'acide nitreux (Helbig, *Chm. Ztg.*, 1903).

La fabrication électrique des nitrates (*Journal de l'Électrolyse*, 15 avril 1904, p. 4 et 15 juin 1904, p. 8).

Préparation électrique de l'acide nitrique (*L'Électricien*, 27 février 1904).

La fixation de l'azote atmosphérique (Chuard, *La Houille Blanche*, avril 1904, p. 156).

Sur les conditions de mise en activité chimique de l'électricté silencieuse (Berthelot. *Comptes rendus* de *l'Accadémie des Sciences*, 12 novembre 1900).

Fabrication électrique des nitrates au moyen de l'azote atmosphérique (*L'Éclairage électrique*, 16 août 1902).

Sur la production des nitrates au moyen de l'électricité (Sir William Crookes, Communication faite à l'Association britannique, *l'Éclairage électrique*, 8 octobre 1898).

Fabrication des composés azotés à l'aide de l'azote de l'air (*L'Éclairage électrique*, 25 mai 1901).

Extraction de l'azote contenu dans l'air (*L'Électricien*, 19 juillet 1902).

Oxydation de l'azote atmosphérique par l'étincelle électrique (Von Lepel, *l'Éclairage électrique*, 18 décembre 1897).

Sur un nouvel engrais azoté : le cyanate de calcium (C. Faure, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 30 septembre 1895, et *l'Éclairage électrique*, p. 128, 19 octobre 1895).

Sur la fixation de l'azote atmosphérique (Guye, *Elektrochemische Industrie*, avril 1906).

Extraction et utilisation de l'azote contenu dans l'air (*L'Électricien*, 3 janvier 1903).

Sur l'oxydation de l'azote par l'action de la décharge silencieuse dans l'air atmosphérique (E. Warburg et G. Leithauser, *Drudes Annalen*, août 1906 et *l'Éclairage électrique*, 13 octobre 1906).

L'acide nitrique électrochimique (*L'Électricien*, 16 mai 1903).

Combinaison de l'azote avec d'autres gaz sous l'influence de l'étincelle électrique : azote et oxygène (Minet, *Traité théorique et pratique d'Électrochimie*, p. 542, Béranger, Paris, 1900).

Action de l'effluve sur un mélange d'oxygène et d'azote (*l'Électricien*, 19 et 26 août 1905).

La fabrication électrochimique de la cyanamide calcique et son emploi en agriculture (*La Houille Blanche*, octobre 1903, p. 310).

Sur l'auscultation des orages lointains et sur l'étude de la variation diurne de l'électricité atmosphérique (Th. Tommasina, *l'Electricien*, 4 janvier 1902).

Les courants électriques de l'atmosphère (*L'Électricien*, 17 octobre 1903).

CHAPITRE VI

EXTRACTION ÉLECTROCHIMIQUE DES MÉTAUX ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

Généralités sur la fabrication électrochimique des métaux alcalins et alcalino-terreux. — Procédés pour l'extraction électrolytique du sodium à l'état métallique ; procédés Watt, Jablochkoff, Hœpfner, Rogers, Omholt, Fischer, Hornung et Kasemayer, Grabau, Borchers, Castner, de la « Niagara electrochemical Co », Minet, Becker, Darling, de la « Cassel Gold extracting Co ». — Electrolyse du chlorure de sodium. — Extraction électrochimique du sodium à l'état d'alliage. — Le plomb-sodium. — Procédés Vautin, Hulin, Acker, Rogers, Borchers. — Extraction électrochimique du sodium à l'état d'amalgame : procédés Baker et Burwell, Sinding-Larsen, Castner. — Procédés s'appliquant seulement à la préparation du potassium. — Propriétés des amalgames de sodium et de potassium. — Lithium. — Procédé Guntz pour la préparation du lithium, — Métaux alcalino-terreux. — Procédés de Bunsen et de Mathiessen pour l'obtention du calcium par électrolyse. — Procédés Moissan. — Procédés Bullier, Borchers et Suther et Redlich. — Alliages de calcium. — Propriétés et applications du calcium : l'hydrolithe. — Baryum. — Recherches de Maquenne, de Borchers et de Limb. — Procédé Guntz pour la préparation du baryum au moyen de l'amalgame de baryum. — Strontium. — Préparation et propriétés du strontium. — Bibliographie.

Métaux alcalins. — Généralités sur la fabrication életrochimique de ces corps. — Le potassium et le sodium ne sont connus à l'état de corps simples que depuis un siècle environ et c'est à Davy que l'on doit de les avoir isolés ; la potasse et la soude qui ont servi aux premières recherches sur ces métaux avaient été regardées jusque-là comme des éléments et c'est précisément par l'électrolyse de leurs bases, effectuée en 1807, qu'on peut les obtenir à l'état métallique.

Pour isoler le potassium, Davy prit un morceau de potasse (KOH), humecté d'une faible quantité d'eau et placé sur une lame de platine en relation avec le pôle positif d'une pile à auges de 100 couples, tandis que le pôle négatif de cette même pile aboutissait à la partie supérieure du fragment de potasse. Après quelques instants d'expérience, il vit bientôt apparaître sur le fil métal-

lique, de petits globules brillants qui possédaient la curieuse propriété de s'enflammer au contact de l'air en reproduisant l'alcali potassique d'où ils avaient été électrochimiquement extraits.

Recommençant l'expérience, Davy la modifia légèrement : il plaça un peu de mercure dans une cavité creusée à la partie supérieure du fragment de potasse (fig. 177) et le métal libéré, au lieu de brûler à l'air, forma avec le mercure un amalgame, d'où il était facile de chasser le mercure en le chauffant dans un courant de gaz hydrogène très sec.

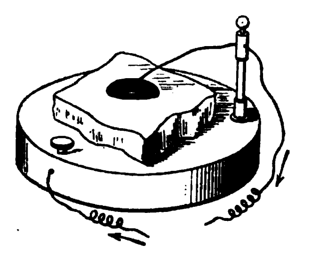


Fig. 177. — Extraction du métal potassium de la potasse caustique à l'aide du courant électrique.

En décomposant ainsi la potasse par le courant électrique, Davy avait non seulement découvert un nouveau métal, mais il montrait en même temps que la potasse se conduit vis-à-vis des acides comme un hydrate métallique. La chaux, la magnésie, l'alumine, la soude contiennent donc chacune un métal qu'on doit pouvoir en extraire à l'aide de procédés appropriés. Comme on le sait, des recherches ultérieures ont vérifié pleinement cette conception.

Voici comment Davy décrit lui-même le dispositif dont il s'est servi dans ses expériences d'électrolyse des bases alcalines, potasse et soude :

« Une petite quantité de potasse caustique contenue dans une cuiller en platine fut chauffée au rouge intense et maintenue en bonne fusion ; dans ce but, un courant de gaz oxygène fourni par un gazomètre était amené à une flamme d'alcool et dirigé avec celle-ci sur la cuiller renfermant l'alcali. Cette dernière était en communication avec le côté positif d'une batterie de 100 plaques de 6 pouces, tandis que la communication du côté négatif était établie au moyen d'un fil de platine plongeant dans l'alcali fondu. »

La raison principale pour laquelle ce mode de préparation des métaux alcalins, potassium et sodium, ne peut être utilisé industriellement, est que le rendement en métal se trouve dans une proportion trop défavorable par rapport à la dépense d'énergie électrique mise en jeu.

Avant de passer en revue les différents modes de préparation de ces métaux par l'électrolyse, nous allons simplement mentionner les méthodes ordinaires qui ont été autrefois utilisées ou qui le sont encore pour les préparer par réaction chimique pure. Nous avertissons de suite le lecteur que le potassium et le sodium, étant, au point de vue de leurs propriétés chimiques, deux éléments absolument comparables, comme le sont du reste les bases d'où ils proviennent, c'est-à-dire la potasse et la soude, nous décrirons dans les pages qui vont suivre les différents procédés relatifs à la fabrication électrochimique du sodium, nous réservant de dire ensuite quelques mots de ceux qui ne peuvent s'appliquer qu'à celle du potassium.

On prépare industriellement le potassium, par un procédé purement chimique, en chauffant très fortement un mélange de carbonate de potassium et de charbon ; il se dégage de l'oxyde de carbone et l'on obtient des vapeurs métalliques de potassium, d'après la réaction :

$$CO^3K^2 + 2C = 2K + 3CO.$$

C'est à Brünner que l'on doit l'application en grand de ce procédé consistant à chauffer dans un fourneau une bouteille de fer où l'on place un mélange intime de charbon et de carbonate de potassium impur obtenu par la calcination du tartre brut commercial, constitué, comme on le sait, par du bitartrate de potassium mêlé de tartrate de calcium. Les vapeurs de potassium se condensent avec une assez grande facilité dans le tube de fer qui réunit la cornue à un récipient cylindrique contenant de l'huile de naphte. Le potassium étant très oxydable à l'air humide, on utilise presque toujours cet hydrocarbure pour le conserver.

Donny et Mareska ont perfectionné ce procédé en activant le refroidissement de la vapeur métallique, afin d'en augmenter le rendement. Leur récipient consiste en deux plaques de tôle dont l'une forme le corps d'une boîte plate et l'autre le couvercle ; ce récipient communique avec la cornue au moyen d'un tube de fer de faible longueur maintenu au rouge vif ; quand un récipient est rempli de potassium, on le remplace par un autre, de sorte que la marche de l'opération est ainsi rendue continue.

Le sodium, qui est un produit plus facile à manier que le potassium, a pendant longtemps été préparé par l'incinération des plantes marines riches en chlorure de sodium. Davy, puis Gay-Lussac et Thénard ont étendu à ce corps les procédés de préparation du potassium.

En 1854, H. Sainte-Claire Deville a fait connaître les conditions exactes dans lesquelles on peut appliquer à ce corps le mode de préparation industrielle du potassium indiqué par Brünner et obtenir un rendement à peu près égal à celui que prévoit la théorie. On emploie un mélange de 100 kilogs de carbonate de sodium sec, 45 kilogs de houille et 15 kilogs de craie ; ce dernier produit est indispensable, car il s'oppose à la fusion du carbonate de sodium, en maintenant parfaitement intime le mélange du carbonate alcalin avec le charbon qui doit réagir sur lui-même. Une simple fusion du métal ainsi obtenu, sous une mince couche d'huile de schiste, le purifie suffisamment pour les différents usages auxquels on le destine. Il est ensuite coulé dans une lingotière et on le conserve dans des boîtes en fer-blanc.

Le procédé Castner utilise la réaction qui se produit par la réduction à 800° de l'hydrate de sodium à l'aide du carbone d'un carbure de fer C^2Fe, préparé en calcinant l'acide ferrique avec du brai en excès. Le sodium ainsi obtenu est pur et sa formation correspond à la formule :

$$6NaOH + C^2Fe = 2Na + 2CO^3Na^2 + Fe + 6H.$$

Le carbonate neutre de sodium qui prend ainsi naissance est transformé de nouveau en hydrate de sodium, cela permettant de réduire au minimum la dépense des matières premières de fabrication.

La préparation industrielle du sodium s'effectue aujourd'hui, en grande partie, par l'électrolyse des sels de ce métal et cette dernière tend à se substituer de plus en plus aux procédés anciens et même actuels de la fabrication de cette substance. Les procédés d'extraction du sodium par l'emploi de l'énergie électrique ont entre eux de légers écarts et ils méritent en conséquence d'être étudiés séparément, ce métal pouvant être recueilli de trois façons différentes :

1° A l'état métallique, par l'électrolyse du chlorure (Borchers, Grabau) ou de la soude (Castner) ;

2° A l'état d'alliage avec le plomb (Vautin, Hulin) ;

3° A l'état d'amalgame (Castner-Kellner).

Comme nous allons pouvoir en juger par les lignes qui suivent, l'extraction directe du métal est celle qui, aujourd'hui, réussit le mieux et donne les meilleurs rendements ; c'est ainsi que le procédé Castner est employé dans plusieurs usines d'Europe et d'Amérique ; il est l'un de ceux qui se prêtent le plus facilement et le plus économiquement à la préparation en grand du métal sodium.

Extraction électrochimique du sodium à l'état métallique. — On doit à un grand nombre de chimistes la préparation du sodium à l'état métallique ; aussi, après avoir indiqué sommairement les méthodes non universellement employées, nous nous étendrons sur les procédés récents qui paraissent présenter un certain intérêt au point de vue de leur avenir dans la préparation industrielle du sodium.

1° *Procédé de Watt.* — C'est à Watt que l'on doit le premier procédé de fabrication électrolytique des métaux alcalins et alcalino-terreux. L'appareil dont il s'est servi dans ce but (fig. 179) se compose de matériaux réfractaires et comprend un vase A ayant environ deux centimètres d'épaisseur et muni extérieurement, s'il est en fer, d'un revêtement d'argile ou de toute autre matière capable de le soustraire à l'action directe du fer. Un chapiteau B sert à l'entraînement des vapeurs métalliques tandis que des électrodes C et *c* amènent le courant électrique dans l'appareil. Le compartiment couvert de l'appareil, dans lequel doit avoir lieu la séparation des métaux, contient une électrode de charbon, tandis que le compartiment non couvert renferme une électrode en or ; mais, ainsi que son inventeur l'a fait lui-même remarquer, l'appareil ne demande pas à avoir exactement la forme représentée par la figure ; de même, les électrodes peuvent être constituées par des substances autres que celles qui ont été indiquées.

Pour mettre en marche l'appareil, on le remplit de chlorure de

sodium fondu (sel marin) jusqu'aux quatre cinquièmes environ de sa hauteur, la cloison ayant pour mission d'empêcher la recombinaison des substances dissociées. Lorsqu'on juge que la masse saline reste constamment dans un état de fluidité suffisante, on y fait passer le courant (dix éléments Daniell accouplés en tension), et l'on dispose le tout de telle façon que la température reste suffisamment élevée et que le métal libéré puisse se volatiliser facilement dès que le sel est dissocié. On recueille finalement le

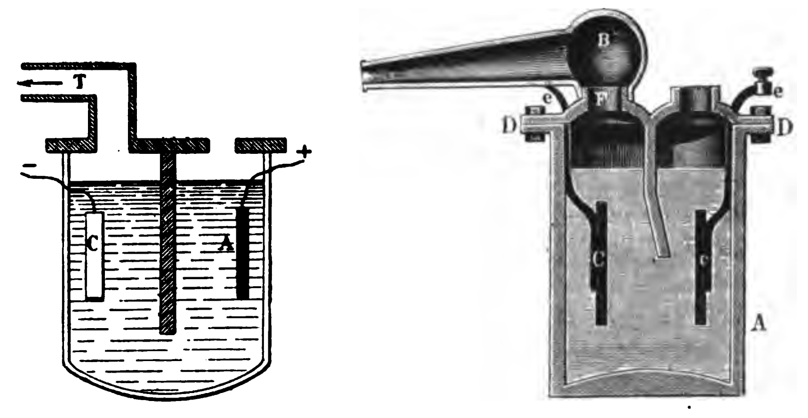


Fig. 178 et 179. — Appareil de Watt pour la préparation électrolytique du sodium.

métal dans un hydrocarbure liquide. On peut substituer au chlorure de sodium, selon l'inventeur, d'autres sels de ce métal, tels par exemple que l'iodure de sodium et étendre ce procédé à la préparation des métaux alcalino-terreux.

La figure 178 représente une simple modification de l'appareil précédent. Le dégagement gazeux s'effectue par l'ouverture T dans le sens indiqué par la flèche, les pôles positif et négatif de la source d'énergie électrique étant en communication respective avec les électrodes A et C.

2° *Procédé de Jablochkoff*. — Malgré les découvertes de nombreux chimistes et principalement de Bunsen, la décomposition électrochimique du chlorure de sodium se prêta pendant longtemps à de véritables difficultés et ce n'est qu'en 1882 que Jablochkoff proposa un appareil ayant comme but, de même que le précédent, d'effectuer la décomposition des chlorures.

Cet appareil se compose essentiellement (fig. 180) d'un entonnoir D servant à introduire le sel à électrolyser dans un creuset construit en matière réfractaire (argile) ; la fusion s'opère dans ce creuset et le courant électrique y arrive au moyen de deux électrodes *a* et *b* entourées de tubes *c* et c_1, en vue de l'entraînement séparé du chlore et des vapeurs de sodium.

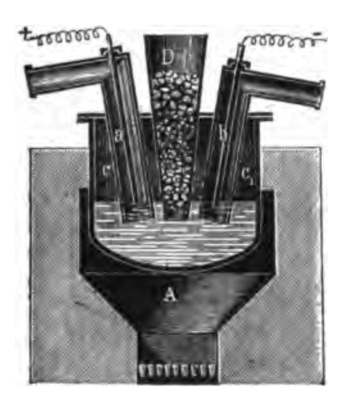


Fig. 180. — Appareil Jablochkoff pour l'électrolyse du chlorure de sodium.

Dans cet appareil, auquel on a le droit de faire beaucoup de reproches au point de vue de sa construction, l'électrolyse des chlorures alcalins n'était pas sans se prêter pratiquement à de graves difficultés : le four manquait de résistance et il devait s'y produire des réactions secondaires qui ne peuvent avoir qu'une influence défavorable sur le résultat final ; en plus de cela, la facile attaquabilité des matériaux servant à sa construction et à la sortie des vapeurs devait s'opposer à sa longue durée.

Dans le but d'arriver à des résultats meilleurs, des modifications ont été apportées à sa construction primitive et la principale a consisté à disposer concentriquement les électrodes et leur cloison de séparation, comme des substances en forme de tubes, mais malgré cela, le rendement de l'appareil et sa bonne conservation étaient loin de le rendre pratiquement industriel.

3° *Procédé Hoepfner.* — Dans le procédé Hoepfner, qui date de 1884, on fond du chlorure de sodium dans un creuset contenant à sa partie inférieure une couche métallique d'or ou d'argent ou même d'autres métaux lourds, pourvu que leur point d'ébullition ne soit pas trop bas ; le métal ainsi déposé sert d'électrode positive et est isolé du reste du creuset, car celui-ci est composé latéralement d'une matière non conductrice. L'électrode négative est constituée par une tige de charbon ou de métal et, pour mettre en marche l'opération, on ferme le courant en plongeant la cathode dans le chlorure fondu : une vive réaction se manifeste aussitôt

et le sodium métallique se trouve isolé ; ce métal brûlant au contact de l'air, on peut facilement s'opposer à sa combustion en le recueillant par distillation. Si le métal léger se sépare à la surface, le chlore libre descend vers le métal lourd qui se trouve au fond de l'appareil et forme avec lui un chlorure, qui fond à cause de la haute température à laquelle il est porté, et le courant continuant son action, vient former à l'anode le liquide électrolytique ; à cause de sa grande densité, il reste à la partie inférieure du creuset.

4° *Procédé Rogers.* — L'appareil imaginé par Rogers pour la fabrication électrochimique du sodium et dont la figure 181 repré-

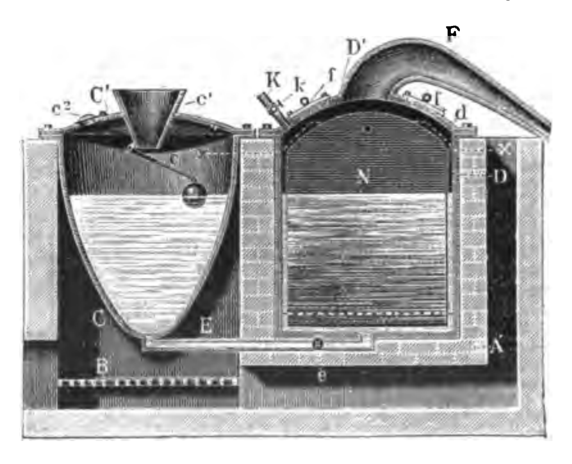


Fig. 181. — Appareil de Rogers pour la préparation électrolytique du sodium.

sente une coupe verticale, se compose essentiellement d'une chaudière de fusion C, munie d'un couvercle C′ fermant hermétiquement l'appareil et sur le milieu duquel est adapté un entonnoir c^1 qui se ferme automatiquement à l'aide du flotteur *c* lorsque l'appareil est suffisamment plein ; la soupape c^2 a pour but d'indiquer les excès de pression lorsque celle-ci est supérieure à ce que peut supporter le four : dès qu'il se produit un dégagement subit de gaz, elle s'ouvre d'elle-même et le tout revient à son fonctionnement normal. Le vase de décomposition D est divisé en deux compartiments au moyen de la cloison *d*, constituée par une substance poreuse. Le tube E établit la communication entre les deux

récipients C et D et un robinet *e* règle l'afflux de la masse liquide de C vers D.

Les fils qui amènent le courant à l'électrode négative N et à l'électrode positive (invisible sur la figure) sont, à l'intérieur des cellules, isolés à l'aide de tubes en argile réfractaire capables de s'opposer également à l'attaque des acides. Le couvercle D' est en communication, au moyen de deux cols F, avec des condenseurs et il est pourvu de quatre ouvertures *f* fermées également par des couvercles.

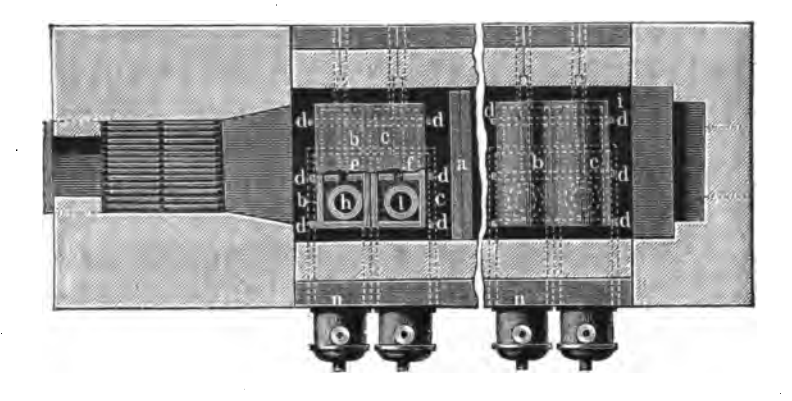
Au-dessus de la cellule négative, un tube K débouche dans le couvercle et il est muni d'une soupape *k* ; il permet d'introduire dans l'appareil soit de l'hydrogène soit tout autre gaz réducteur. Quant aux dimensions de l'appareil, il nous suffit d'indiquer que le vase D mesure environ 30 centimètres de largeur, 90 centimètres de longueur et 120 centimètres de profondeur.

On a reproché à cet appareil, comme aux précédents, de ne pouvoir résister pendant longtemps à l'attaque des sels qu'il contient, à cause de la haute température à laquelle ils se trouvent ; le vase de fusion, qui est en fer et qui est rempli de chlorure de sodium chauffé au rouge, ne peut durer que quelques heures et il doit être, après cela, remis en état ou être changé sous peine d'être tout à fait hors de service.

5° *Procédé Omholt.* — L'appareil dû à Omholt pour la préparation continue des métaux légers et dont les figures 182 à 184 représentent des coupes, se compose d'un four à réverbère, dont le laboratoire est séparé par des cloisons *a a* en deux compartiments isolés l'un de l'autre. Dans chacun deux, se trouvent deux demi-cornues *b* et *c*, placées l'une à côté de l'autre horizontalement et parallèlement sur des supports *d d* afin qu'elles ne soient séparées de la sole du laboratoire que par un faible intervalle. Les demi-cornues *b b* sont destinées à recevoir les électrodes négatives *e e*, tandis que les cornues *c c* renferment les électrodes positives *f f*. C'est sur la sole du four que se trouve le sel à décomposer dont la hauteur du récipient est réglée de telle façon que les électrodes placées dans les demi-cornues en soient complètement couvertes.

Les électrodes sont de préférence en charbon, mais elles peu-

vent également être constituées par toute autre substance suffisamment résistante; un revêtement en argile *i* les entoure afin qu'il ne puisse pas se séparer de métal ou de gaz en dehors des demi-cornues destinées à cet effet. Un tube court *h h* unit les demi-cornues *b b* et les récipients *k k*; le bord supérieur de ce tube détermine le niveau de la masse fondue dans chaque comparti-



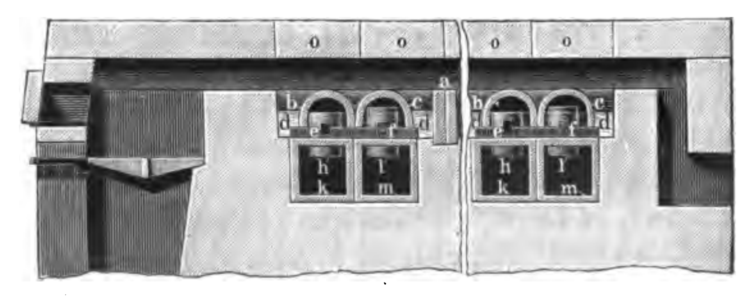


Fig. 182 et 183. — Appareil de Omholt pour la préparation électrolytique des métaux alcalins (coupes horizontale et verticale).

ment du laboratoire et le métal qui se sépare aux électrodes *e e* se rassemble sous les demi-cornues *b b* à la surface de la masse fondue; de là, il passe à l'état fondu ou sous forme gazeuse dans les récipients *k k* où il se rassemble dans des vases placés au-dessous des tubes.

Les récipients sont, comme les cornues qui sont utilisées pour la fabrication du gaz d'éclairage, fermés en *n* (fig. 184) au moyen d'embouchures en fer, après l'enlèvement desquelles les vases placés au-dessous des tubes et remplis de métal peuvent être reti-

rés et remplacés par d'autres. Ces vases sont enlevés aussi rapidement que possible des récipients et mis à refroidir à l'abri du contact de l'air ou dans une atmosphère indifférente, telle que celle d'un carbure gazeux ou d'hydrogène; on a bien soin du reste d'introduire dans les récipients *kk* un gaz indifférent, afin d'en exclure complètement l'accès de l'air.

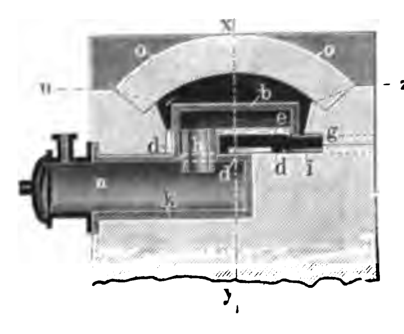


Fig. 184. — Appareil de Omholt (coupe transversale à travers une demi-cornue et son récipient).

On peut amener le sel à décomposer dans chacun des compartiments du laboratoire, soit d'une manière continue soit à intervalles de temps déterminés et l'on peut également construire l'appareil comme un four à moufles, mais l'emploi du gaz comme agent de chauffage y est très avantageux. En vue du changement rapide des demi-cornues usées ou brisées, il est préférable de construire la voûte du four avec des matériaux réfractaires *o o*, assemblés en plusieurs pièces.

D'après Borchers, les inconvénients de ce procédé et de l'appareil utilisé pour le mettre en pratique seraient les suivants : *a*) le faible rendement en métal; *b*) la résistance du bain qui croît constamment, au fur et à mesure que l'opération s'avance, par son enrichissement progressif en oxydes; *c*) les réactions qui s'exercent entre les chlorures fondus, les gaz du foyer et les vapeurs métalliques; *d*) enfin le manque d'avenir d'un procédé où la mauvaise construction des appareils (joints mal établis, rupture des cornues), rend impossible la fabrication en grand d'un métal quel qu'il soit.

6° *Procédé Fischer.* — L'appareil proposé par Fischer pour la préparation électrochimique du sodium dans les laboratoires se compose d'un creuset en fer séparé en trois compartiments à l'aide de deux cloisons ne descendant pas tout à fait jusqu'à la partie inférieure de l'appareil (fig. 185). On introduit le chlorure alcalin à l'état sec dans le premier compartiment de façon à ce

qu'il soit au niveau indiqué par la ligne *a*; la plaque de charbon *c*, qui sert d'anode, communique à l'aide d'un fil métallique convenablement protégé avec la machine dynamo qui fournit la quantité d'énergie électrique nécessaire à la décomposition du sel. La cathode peut être constituée par une plaque de fer *e*. Les vapeurs de sodium qui sont mises en liberté au cours de la dissociation électrolytique se dégagent par un tube latéral non représenté sur la figure.

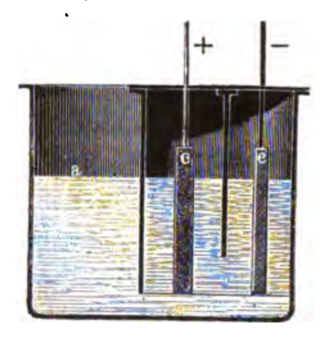


Fig. 185. — Appareil de Fischer pour la préparation électrolytique du sodium.

On a soin de protéger contre l'action du chlore les parois métalliques du compartiment renfermant les anodes et pour cela, on dispose l'appareil de telle façon que le dégagement gazeux de chlore s'effectue convenablement. Fischer propose, pour éloigner cette difficulté, de décomposer le carbonate de sodium au lieu du chlorure du même métal; mais il y a là de bien plus graves inconvénients dont le principal réside dans la faible conductibilité de ce sel pour le courant électrique.

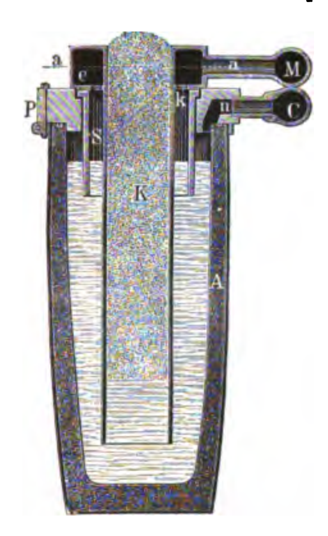


Fig. 186. — Appareil Hornung et Kasemayer pour la préparation électrolytique du sodium.

7° *Procédé Hornung et Kasemayer.* — Dans l'appareil construit par ces chimistes (fig. 186), l'anode A, qui est en graphite, est munie d'une enveloppe extérieure en fer servant en même temps de creuset à fusion; sur celui-ci est fixé un couvercle annulaire en porcelaine P, muni d'un canal *n*, auquel s'adapte un tube adducteur C. A ce couvercle est suspendu un cylindre en porcelaine S dont la longueur est suffisante pour qu'il puisse plonger facilement dans la masse fondue; à travers ce cylindre, la cathode K, qui est en fer ou en tout autre métal con-

venable, plonge dans l'anode. La cathode a un diamètre tel qu'il reste entre elle et le cylindre S un certain intervalle. Autour de l'extrémité supérieure de la cathode se trouve une chambre *e* qui, par sa paroi inférieure, peut s'appliquer exactement sur le couvercle annulaire P et le cylindre S. Cette chambre, qui est fermée hermétiquement, est au contraire munie de nombreuses perforations à sa partie inférieure, et c'est de cette façon qu'elle peut communiquer librement avec l'espace compris entre le cylindre S et la cathode K ; sur le côté est un tube adducteur M.

La cathode est ouverte à ses deux extrémités et, par son ouverture supérieure, on peut effectuer, à l'aide de dispositifs convenables, le chargement du chlorure à électrolyser ; ce chargement étant continu, la cathode reste constamment chargée de sels, ce qui a pour avantage, d'après les inventeurs, de former en ce point une fermeture hermétique de l'appareil. La longueur de la cathode et celle de l'anode doivent être calculées de manière que le poids de la colonne de chlorure contenue dans la première suffise pour maintenir la masse fondue dans l'anode à un niveau tel que toute communication entre les deux espaces formés par le cylindre S demeure supprimée.

Au cours de l'opération, le chlore gazeux qui se rend à l'électrode positive et le métal vaporisé qui, de son côté, se sépare de l'électrode négative, sont toujours séparés l'un de l'autre par le cylindre S, qui force le premier à se diriger vers le tube C et le second vers le tube M. L'opération est continue, puisque, ainsi que nous l'avons dit, du chlorure neuf descend constamment de l'anode et est continuellement remplacé par de nouvelles additions de sel par l'ouverture *k* située à la partie supérieure de l'appareil.

8° *Procédé Grabau.* — L'appareil Grabau (fig. 187), qui date de 1890, se compose d'un vase de fusion A, chauffé uniformément par des gaz chauds amenés dans le four par les canaux GG et aussi à l'aide du bain d'air L ; la cellule polaire B, qui a la forme d'une cloche, est faite en porcelaine ou en toute autre substance réfractaire convenable, et l'appareil renferme en outre les électrodes positives C en charbon, tout en étant fermé à sa partie supérieure

par un couvercle D. En haut de la cellule polaire B s'emboîte hermétiquement un corps creux en fer E, duquel part le tube abducteur *a*, aboutissant au vase collecteur S. Le pôle négatif de l'appareil est constitué précisément par le corps E, qui communique avec une machine dynamo à l'aide du conducteur *n*.

L'appareil H qui surmonte le four a pour but d'empêcher la

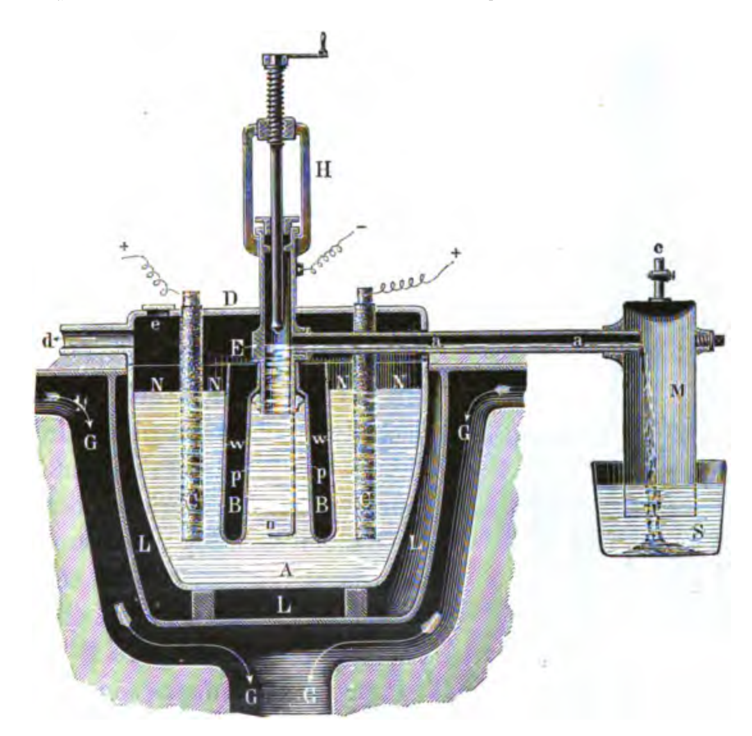


Fig. 187. — Appareil de Grabau pour la préparation électrolytique des métaux alcalins (premier dispositif).

formation de sels solides grimpants qui, par leur agglomération, viendraient obstruer complètement l'appareil à électrolyse.

Les métaux alcalins ayant une densité inférieure à celle des chlorures fondus, le métal liquide, potassium ou sodium, qui se rassemble en B, est refoulé vers la partie supérieure par la masse fondue et, au fur et à mesure de sa production, il s'écoule par le tube *a*, de façon à pouvoir être recueilli dans un vase S rempli de pétrole ou d'hydrocarbures neutres ; dans ce vase plonge la cloche M, remplie d'une atmosphère de gaz indifférents au moyen

de la tubulure *c*. Le chlore provenant de la décomposition se dégage par le tube *d*, tandis que les additions successives de chlorure se font par l'ouverture *e*.

Comme mélange à électrolyser, Grabau emploie trois chlorures : chlorures de sodium et de potassium et un chlorure alcalino-terreux; il en résulte une fusion plus facile du mélange et une durée plus longue des vases. En outre, le rendement en métal est plus grand : le sodium obtenu est à peu près pur et exempt de potassium et de métaux alcalino-terreux.

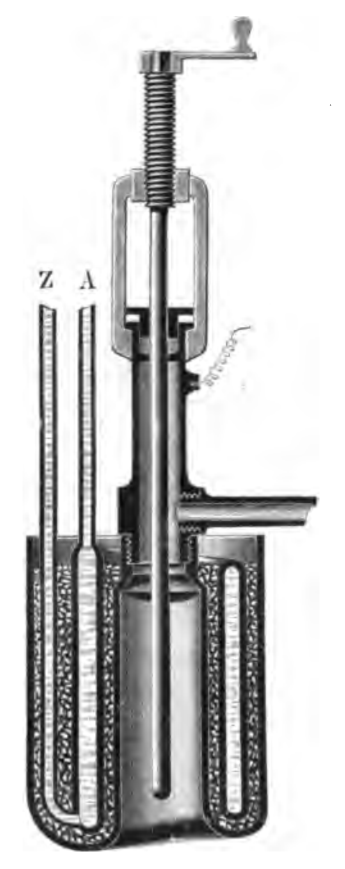


Fig. 188. — Appareil de Grabau pour la préparation électrolytique des métaux alcalins (deuxième dispositif).

L'appareil de Grabau présente un certain intérêt, même au point de vue industriel, et, ainsi que l'a fait remarquer Borchers, il aurait résolu la question de l'extraction du sodium par électrolyse si l'on avait pu le construire avec des dimensions suffisantes pour se prêter à la fabrication en grand de ce métal et si les matériaux qui le composent étaient assez résistants pour subir l'action d'un grand nombre d'opérations semblables.

Pour perfectionner son procédé, Grabau a imaginé en 1891 un nouveau four (fig. 188) qui ressemble assez aux formes précédemment décrites mais qui se signale par une construction spéciale de la cellule. Le corps plongeant dans la masse en fusion diffère de l'ancienne forme en ce que, entre la cloche proprement dite et son bord recourbé, on a ménagé un espace suffisant pour y placer un corps réfrigérant. Les tubes Z et A servent à l'entrée et à la sortie de ce réfrigérant qui est enveloppé à l'intérieur d'un tube en U dans une matière peu conductrice de la chaleur. La température de la masse fondue est maintenue suffisamment haute par le pas-

sage même du courant, et de la sorte, il n'y a jamais à craindre la congélation de ce bain.

9° *Procédé Borchers.* — Borchers, qui a fait de nombreuses recherches dans le but d'extraire les métaux alcalins des sels qui les contiennent, a imaginé plusieurs appareils, dont quelques-uns marquent un véritable progrès dans l'industrie électrochimique.

Si l'on prend comme liquide à électrolyser un mélange de chlorure de potassium et de sodium qui se signale par sa grande fusibilité, on peut obtenir, avec des densités de courant suffisantes, du sodium très pur ne contenant qu'une minime quantité de potassium.

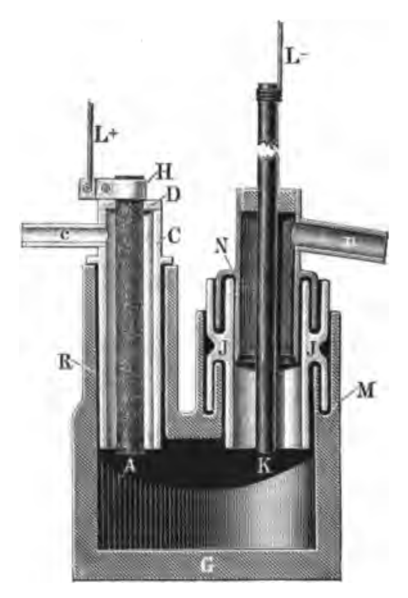


Fig. 189. — Appareil de Borchers pour la préparation électrolytique des métaux alcalins (premier dispositif).

L'un des premiers dont il s'est servi se compose (fig. 189) d'un vase à décomposition G, muni d'une ouverture entourée d'un manchon M et de deux ajutages tubulaires R; dans le manchon M, s'adapte un autre manchon en double porcelaine J et dans celui-ci le tube en fer N également muni d'un manchon et fermé à l'aide d'un bouchon de fer.

L'électrode négative K, qui passe à travers ce bouchon, se compose d'une tige également en fer et vient plonger par sa partie inférieure dans la masse fondue. Le métal se séparant à la partie supérieure de K, monte dans le tube N, où il peut se rassembler et le tout est disposé de telle façon que le niveau de la masse fondue puisse permettre au métal de s'écouler par la tubulure *n* et être recueilli ensuite dans un récipient approprié.

L'anode est constituée par une baguette de charbon A maintenue dans une position fixe par la pince en cuivre H et le couvercle annulaire D, tandis que le tube en porcelaine C qui est lié inti-

mement avec l'appareil au moyen de l'ajutage R sert en même temps à l'écoulement gazeux du chlore dégagé à l'électrode positive, par l'intermédiaire du tube *c*.

Cet appareil possède l'inconvénient de manquer de résistance : la fonte qui le constitue ne résiste pas longtemps à la température du rouge, surtout en présence des chlorures alcalins et des gaz du foyer ; en plus de cela, le manchon de porcelaine, soumis à des variations brusques de température se brise facilement à cause de sa très mauvaise conductibilité calorifique et cet inconvénient serait encore plus à considérer si les dimensions de l'appareil étaient plus considérables, en vue d'une exploitation en grand de ce procédé.

Quant au rendement, sans être très bon, il était suffisant pour des courants de 30 à 50 ampères, l'appareil fournissant environ 70 p. 100 de la quantité de sodium de ce que prévoit la théorie.

D'après tout ce qui précède et d'après tous les insuccès qui ont suivi la plupart des recherches sur la préparation du sodium par la méthode électrochimique, en vue d'un bon rendement et avec une dépense minima de matières premières et de courant, il est facile de voir quelles sont les conditions qui devront s'appliquer à la construction d'un appareil destiné à la fabrication du sodium pour pouvoir obtenir celui-ci suffisamment pur et aussi économiquement que possible.

Comme matière de cathode, il convient d'employer un métal difficilement fusible, tel que le fer; le compartiment qui contient cette cathode doit permettre de recueillir le métal et de le conduire dans un récipient approprié sans que le sodium soit mis en contact avec des substances capables d'être réduites; l'anode doit être en charbon et le compartiment qui la renferme doit être constitué par une substance capable de résister à l'attaque du sel à électrolyser et, entre les pôles, il ne doit se trouver sur le trajet du courant électrique aucune partie métallique afin que celui-ci puisse convenablement agir au sein de la masse fondue. Enfin, toutes les parties du four doivent être faites en matière réfractaire.

Pour arriver à ces desiderata, Borchers a construit, en 1893, pour deux fabriques de produits chimiques, un nouvel appareil

(fig. 190) se composant essentiellement de deux vases communiquants, dont l'un, celui de droite K, est destiné à recevoir la cathode et l'autre, celui de gauche A, les anodes. Le premier est en fer et le second en argile réfractaire.

Les anodes *a* se trouvent ainsi pourvues d'une enveloppe, et de cette façon, le chlore ne peut pas se diriger vers la cathode, ni l'enveloppe être mise en contact avec les métaux alcalins libérés ni avec les réducteurs énergiques mis en jeu au cours de l'opération.

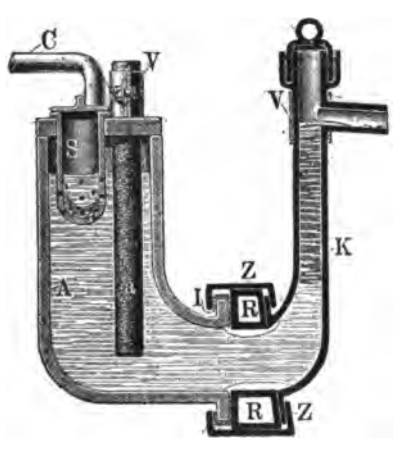


Fig. 190. — Appareil Borchers pour la préparation électrolytique des métaux alcalins (deuxième dispositif).

Pour réunir les deux vases, Borchers se sert d'un anneau métallique creux R, capable d'être refroidi et de deux pinces Z, appliquées sur cet anneau en dessus et en dessous. La seule matière convenable pour obtenir, dans cet appareil, des joints étanches est en réalité une masse fondue d'abord, appliquée ensuite sur les parties à joindre et solidifiée ensuite par refroidissement. L'halogène se dégage par le tube C, et le tube S, dont la partie inférieure est munie de trous, sert à l'alimentation du bain en sel.

Avec ce dispositif, on peut employer à la cathode K une densité de courant égale à 5 000 ampères environ par mètre carré ; ce procédé offre donc déjà de réels avantages, car la densité de courant restant la même à la cathode, sa réduction à l'anode indique jusqu'à un certain degré une économie de force qui n'est pas sans importance.

En vue d'étendre ses procédés à la fabrication industrielle du sodium en assez grandes quantités, Borchers a installé, pour la préparation de 200 kilogrammes de métal en vingt-quatre heures, un appareil disposé dans un fourneau à foyer latéral ce qui, d'après lui, serait préférable à un foyer placé directement au-dessous de l'appareil. Comme combustible, on peut employer

toutes sortes de substances solides, liquides ou même gazeuses, mais il est bon que l'appareil à décomposition ne soit pas placé à nu dans la chambre de chauffage. Il y a lieu de ne pas considérer comme absolument imperméable le vase d'argile lui-même quelle que soit son épaisseur; de plus, par suite des réactions qui s'exercent entre l'acide silicique de la matière qui le compose, l'oxygène libre contenu dans la flamme et le sel absorbé de la masse fondue, il se forme très facilement du silicate de soude très fusible, qui peut amener une destruction rapide du vase. Pour cette raison, Borchers dispose l'appareil à décomposition sur une sorte de pont, tandis que le compartiment des anodes est renfermé complètement dans une chambre étroite garnie ensuite de poudre de charbon de bois.

Comme source d'énergie, on peut employer trois dynamos de 50 chevaux ou deux seulement de 100 chevaux, ce qui n'entraîne pas une grosse dépense supplémentaire et les accoupler à des machines à vapeur ou à des moteurs à gaz. Dans les cas favorables, 1 cheval électrique fournit environ 1 kilogramme de sodium par vingt-quatre heures et chaque appareil, calculé pour marcher sous un régime de 300 ampères, donne dans le même temps environ 4,5 kg. de métal.

Le prix du sodium, calculé d'après tout un ensemble de données relatives au prix du sel, au prix du charbon pour la production de l'énergie et le chauffage des appareils, au gain journalier des employés et ouvriers, à l'usure des vases de fusion, à l'impôt et à l'amortissement est de 287,50 fr. les 100 kilogrammes; ce qui met le prix du kilogramme à 3 francs environ.

10° *Procédé Castner.* — Le procédé Castner pour la fabrication électrochimique du sodium est employé aujourd'hui dans un grand nombre d'usines et il sert actuellement à préparer la presque totalité du sodium utilisé industriellement et dans les laboratoires. Son seul inconvénient est de partir d'une matière d'un prix élevé, la soude caustique; mais, par contre, il a l'avantage de permettre l'emploi d'appareils entièrement métalliques, sans qu'on ait à craindre leur détérioration, comme cela a lieu pour tous les fours à électrolyse que nous avons précédemment étudiés.

L'appareil généralement employé (fig. 191) se compose d'un vase de fusion en fer A, dans lequel la cathode H est introduite par le fond, au moyen d'une tige amenant le courant par le conducteur L en relation avec le pôle négatif d'une source d'énergie électrique. Pour éviter les fuites, un tube B fait suite à ce fond ; il est rempli de soude caustique avant la mise en marche, et dans le vase A, la soude est maintenue en fusion par un procédé de chauffage quelconque, en général une rampe à gaz ; l'électrode positive F

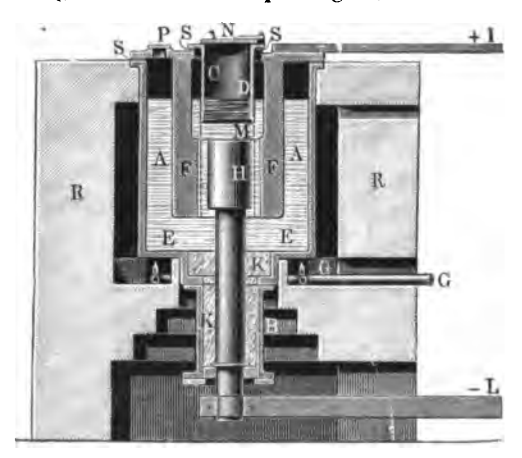


Fig. 191. — Appareil Castner pour la préparation du sodium.

plonge dans le liquide, d'une part, et de l'autre, communique avec le pôle I resté libre de la machine dynamo qui fournit le courant.

Entre H et F, c'est-à-dire entre les deux électrodes, se trouve un diaphragme constitué par un cylindre de toile métallique, mais bien entendu, les deux électrodes sont constituées uniquement par un métal. Au-dessus du diaphragme, se trouve un tube collecteur C, dans lequel sont recueillis l'hydrogène et le métal D séparé de l'oxygène, qui, de son côté se dégage par l'ouverture P pratiquée à la partie supérieure de l'appareil, dans le couvercle ; le tube C est fermé par un autre couvercle N et ce dernier ne s'applique qu'imparfaitement sur l'appareil, afin de laisser passer facilement l'hydrogène gazeux qui se dégage.

Le métal est recueilli au moyen d'une cuillère percée de trous et dans laquelle reste le sodium, tandis que la soude s'écoule par les trous ménagés dans ce but. Toutes les parties de l'appareil

sont soigneusement isolées les unes des autres par des plaques d'amiante S qui résistent en même temps à l'action de la chaleur.

11° *Procédé de la « Niagara electrochemical C° »*. — La Niagara electrochemical C°, qui prépare le sodium d'après le procédé de Castner, c'est-à-dire par l'électrolyse de la soude caustique fondue, effectue cette opération à une température aussi voisine que

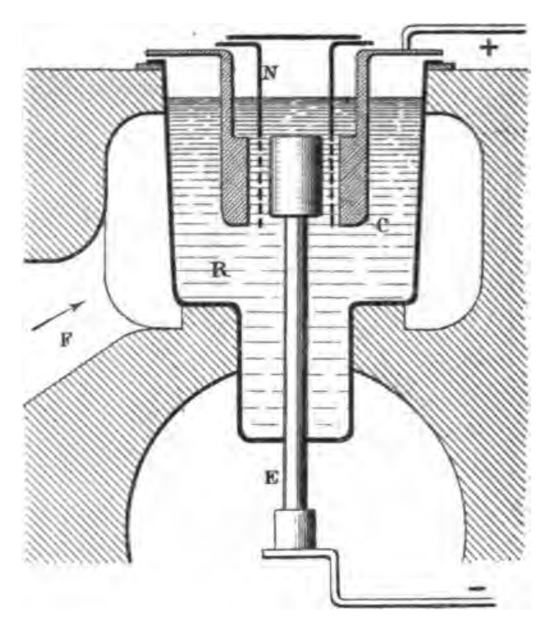


Fig. 192. — Appareil de la « Niagara electrochemical C° » pour la préparation du sodium (procédé Castner).

possible du point de fusion de l'électrolyte qui, pratiquement, est maintenu au-dessous de 315° ou 320° ; une élévation du bain de quelques degrés au-dessus de cette limite augmenterait considérablement son pouvoir dissolvant pour le métal libre qui, diffusant alors dans la masse, se recombinerait avec l'oxygène qui se dégage de l'anode.

Pour effectuer l'opération électrolytique, on dispose la soude dans un récipient légèrement tronconique en fer R (fig. 192), ayant environ 45 centimètres de hauteur. Il est chauffé sur le côté par le gaz d'un foyer F et le fond est prolongé par un cylindre plus étroit, en fer également, de 30 centimètres de longueur et refroidi à l'air

extérieur; c'est par là que la cathode est introduite dans l'appareil. L'alcali s'y solidifie en formant un joint étanche entre elle et le fer des parois. Cette électrode en charbon F s'élève jusqu'au milieu du récipient, où elle s'élargit et atteint un diamètre de 10 centimètres environ. Concentriquement et à la même hauteur, est suspendu un cylindre de nickel C de 18 centimètres de diamètre qui joue le rôle d'anode; pour éviter le contact des globules du métal séparé sur le charbon avec l'anode, on tend sur une hauteur de 15 centimètres une toile de nickel qui se prolonge vers le haut par un cylindre N en nickel de mêmes dimensions; celui-ci dépasse un peu la surface de la soude fondue. Un couvercle de tôle en met l'intérieur à l'abri du contact de l'air, sans empêcher cependant le départ de l'hydrogène et c'est dans cet espace que le sodium fondu, beaucoup plus léger que son hydrate (la soude caustique) se rassemble, tandis qu'un déversoir permet de le couler dès qu'il se trouve en quantité suffisante.

Une cuve de cette grandeur reçoit pratiquement une charge de 115 kilogrammes de soude ; elle est traversée par un courant de 1 200 ampères sous 5 volts, ce qui correspond à une densité de courant de 17 ampères environ par décimètre carré d'anode et de 32 ampères par décimètre carré de cathode. Au commencement de l'opération, seule, l'eau introduite par l'alcali à l'état d'humidité est décomposée et l'hydrogène se dégage ; mais, dès qu'elle est éliminée complètement, le sodium apparaît et le rendement peut facilement atteindre 90 p. 100 si le chauffage est convenablement réglé.

Dans l'usine de cette Compagnie, on peut fabriquer par jour environ 2 800 kilogrammes de sodium moyennant une dépense de 1 000 chevaux et avec 120 électrolyseurs disposés en quatre séries de 30; chaque kilogramme demande environ 9 chevaux heures et revient à 1,15 fr. environ. Une partie de la production est écoulée sous la forme métallique après une nouvelle fusion; la plus grande portion est convertie en dérivés de sodium : en cyanure, par chauffage avec des matières organiques azotées, mais surtout en bioxyde, par oxydation au rouge, dans un tube de fer traversé par un courant d'air; ce bioxyde est à 95-97 p. 100 (le surplus étant du carbonate) et il se vend 80 centimes le kilogramme. Malgré la demande limitée du marché pour ces

produits, la situation a paru assez favorable à la Société pour qu'elle soit en voie d'augmenter ses installations déjà très importantes.

12° *Procédé Minet*. — On doit à M. Minet un appareil (fig. 193) destiné à la préparation du sodium par électrolyse et qui rappelle dans ses grandes lignes le four Grabau. La cuve, la cloche qui reçoit les vapeurs de sodium, le tube conducteur qui amène ces vapeurs dans un récipient de condensation approprié sont en fer, mais isolés convenablement des autres parties du creuset.

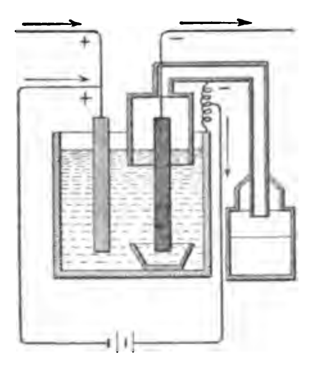


Fig. 193. — Electrolyseur Minet pour la préparation du sodium.

Comme électrolyte, on se sert de chlorure de sodium fondu renfermant quelques centimètres de fluorure double d'aluminium et de sodium. Une petite source d'électricité insuffisante pour provoquer la décomposition du chlorure de sodium mais assez grande pour décomposer le fluorure d'aluminium, soit de 3,6 volts environ, communique, d'une part avec l'électrode positive et, de l'autre, avec les pièces métalliques, mais non avec l'électrode négative où se forme le sodium, de sorte que constamment les parois intérieures des pièces métalliques sont recouvertes d'une couche protectrice d'aluminium. Quant aux électrodes, elles sont toutes deux constituées par du charbon aggloméré artificiellement.

13° *Procédé Becker*. — L'électrolyseur Becker, qui est spécialement destiné à l'extraction des métaux de leurs sels à l'aide du courant électrique, lorsque ces métaux possèdent une densité assez faible pour pouvoir flotter à la surface du bain fondu, s'applique principalement à la fabrication du sodium. Il se compose d'une cuve métallique dont le fond est muni d'un large tube destiné au passage d'une tige, à l'extrémité de laquelle est fixée l'électrode négative. L'extrémité inférieure du tube est fermée par un cylindre de matière isolante.

La cathode est constituée par une pièce métallique présentant une surface légèrement conique de façon à faciliter la montée en

ligne droite, à la surface du bain, des globules de métal qui se forment à la surface de cette cathode : mais on peut adopter pour cette dernière une disposition différente et la constituer par un certain nombre de barres rectangulaires, rondes ou carrées, ayant pour but d'augmenter considérablement la surface de l'électrode, afin de concentrer sur un espace restreint, à la surface du bain, le métal produit.

L'électrode positive, qui a une forme annulaire, enveloppe entièrement la cathode ; suivant la nature de l'électrolyte, elle peut être en métal ou en charbon aggloméré ; elle est suspendue par une ou plusieurs tiges qui servent de conducteurs et qui sont fixées à la surface externe de l'anode, de façon qu'il y ait un espace suffisant entre la tige de l'anode et la cathode ; au-dessus de cette dernière, est suspendue une pièce métallique de forme conique, destinée à rassembler les globules métalliques qui montent à la surface de l'électrolyte.

Pour maintenir le bain en fusion, on peut se servir de la chaleur dégagée par le passage du courant lui-même, ce qui permet de ne maintenir liquide que la partie centrale de la masse et d'assurer par conséquent à l'appareil une longue durée. Le métal qui sort par le tube de coulée peut être reçu dans une lingotière de forme quelconque, placée au-dessous de l'extrémité du tube de coulée.

Pour préparer le sodium au moyen de cet appareil, Becker électrolyse un mélange de soude caustique et de carbonate de sodium ; on pourrait se contenter de la soude caustique, mais l'addition de carbonate permet d'arriver à des résultats beaucoup plus satisfaisants. Le métal est reçu dans un récipient quelconque communiquant par le tube de coulée avec la partie supérieure de l'appareil.

Lorsque ce récipient renferme une quantité suffisante de sodium, il est remplacé par un autre semblable et on coule en lingots le contenu du premier. On a soin de maintenir le cylindre dans lequel s'écoule le métal à une température suffisante, quoique peu élevée, au moyen de la chaleur qui se transmet à travers la masse de l'appareil par simple conductibilité.

L'électrolyseur Becker pour la fabrication du sodium a été bre-

veté en Allemagne, aux États-Unis et dans les principaux pays de l'Europe. Il a été étudié pendant longtemps aussi à l'usine de Bellegarde (Ain), en France, et les usines de Rioupéroux (Isère) s'occupent aujourd'hui de la fabrication du sodium à l'aide de ce procédé. La Société de Rioupéroux a créé en 1898, en amont de ses papeteries, une chute de 35 mètres par un canal de 1 000 mètres, établi pour un débit de 14 mètres cubes par seconde. Ce canal aboutit à une chambre d'eau d'où partent deux tuyauteries de 190 mètres de longueur, qui viennent alimenter une batterie de quatre turbines de 850 chevaux et trois de 425 chevaux. C'est cette nouvelle force motrice qui est en partie utilisée sur place pour les travaux électrochimiques et en partie transportée aux papeteries, très nombreuses dans cette région.

14° *Procédé Darling*. — Ce procédé, qui est tout récent, car il date de 1902, et qui permet, ainsi que nous l'avons vu précédemment, de recueillir non seulement du sodium, mais aussi de l'acide nitrique, est employé aujourd'hui industriellement à Philadelphie, où douze fours permettent de traiter par jour 700 à 800 livres de nitrate de sodium et de recueillir celui-ci à l'état métallique.

Pour éviter au métal de prendre naissance au contact du nitrate, on emploie un diaphragme solidement constitué par une matière spéciale et disposé entre les électrodes positive et négative de l'appareil. La température élevée de la réaction et l'effet destructeur de l'électrolyte en fusion interdisent l'emploi des diaphragmes poreux qui rendent des services dans l'électrolyse des dissolutions salines.

Après bien des tentatives infructueuses, l'idée se présenta de former le diaphragme d'une masse d'oxyde de magnésium en grains, maintenue par des parois de tôle de fer perforée. M. Darling prit finalement de l'oxyde de magnésium pur, le fondit au four électrique en une masse vitreuse, réduisit cette masse en grains de finesse convenable, et, de ces grains comprimés, forma un vase protégé à l'intérieur et à l'extérieur par l'application d'une tôle d'acier perforée. Le vase avait une profondeur de 75 centimètres, un diamètre extérieur de 40 centimètres et des parois épaisses de 10 centimètres, ce qui ramenait ses

dimensions intérieures à 65 centimètres et à 20 centimètres. De l'épaisseur des parois et de la finesse du grain de magnésie dépendait la résistance tant au passage du courant qu'à la diffusion des électrolytes, et l'expérience permit de déterminer les conditions du meilleur rendement.

La magnésie étant une matière première coûteuse, le moyen fut trouvé de la remplacer par un mélange de magnésite broyée et calcinée avec du ciment de Portland. On gâche le mélange avec de l'eau et on le verse entre les deux tôles perforées où il fait prise, durcit et finalement constitue un excellent diaphragme, qui résiste aussi bien à l'attaque de l'hydrate qu'à celle du nitrate de sodium.

L'équipement du creuset électrique est très simple : un pot en fonte logé dans un massif en briques reçoit le nitrate de sodium et sert, en même temps, d'électrode positive, tandis qu'une couche de 15 centimètres de matière réfractaire protège le fond du vase contre l'action destructive des hautes températures.

Le nitrate de sodium est introduit à l'extérieur du vase poreux, dont l'intérieur est rempli de soude caustique; dans cette dernière plonge l'électrode négative constituée par un tube de fer de 10 centimètres de longueur et descendant presque jusqu'au fond du liquide.

Si l'on chauffe extérieurement le creuset, les électrolytes fondent assez rapidement et, en pénétrant par les perforations des tôles, assurent un passage au courant électrique. Le nitrate de soude, décomposé en *sodium*, peroxyde d'azote et oxygène, permet aux deux gaz, grâce à la disposition de l'appareil, de se diriger vers l'anode et de s'échapper par un orifice ménagé dans le couvercle du four. Le sodium traverse les parois du diaphragme ainsi que la soude fondue pour arriver à la cathode. Au début, le métal réduit l'hydrate avec dégagement d'hydrogène et probablement formation d'oxyde de sodium, puis le sodium métallique s'élève dans le vase poreux au-dessus du bain d'oxyde; il est retiré toutes les heures avec une cuillère et mis ensuite en bouteilles sous une couche d'huile de naphte.

Les tôles d'acier perforées, qui avaient d'abord une courte durée, étant détruites par les actions locales de courants secondaires, ont pu être conservées pendant assez longtemps par un

artifice consistant à dériver environ 5 p. 100 du courant principal dans les tôles, de manière à les rendre positives, ce qui leur assure une durée de quatre cent cinquante heures environ.

Les appareils auraient, au dire de l'inventeur, un rendement élevé et, quoique la dépense d'énergie soit plus considérable que dans la décomposition de la soude caustique, le prix du sodium serait inférieur, à cause de la valeur de l'acide nitrique fabriqué en même temps, à celui du métal obtenu à l'aide des procédés utilisant la décomposition électrolytique de la soude.

15° *Procédé de la « Cassel Gold extracting C° »*. — Le but essentiel de l'invention de la Cassel Gold extracting C°, concernant la fabrication électrochimique du sodium, est de séparer l'eau qui se forme à l'anode durant l'électrolyse de la soude fondue, du compartiment renfermant l'électrode négative où se libère le sodium; dans les procédés sans diaphragme, on perd ainsi 50 p. 100 du sodium isolé qui est transformé en soude par l'action de l'eau presque immédiatement après sa formation.

Le procédé indiqué par cette Compagnie revendique l'emploi d'un diaphragme poreux en alumine ou en aluminate de soude pour opérer la séparation des produits de l'électrolyse. L'eau qui se forme est localisée de cette façon dans le compartiment renfermant l'anode et elle s'évapore sous l'influence de la chaleur; on peut aussi la chasser plus facilement et plus rapidement en faisant traverser la soude fondue du compartiment anodique par un courant d'air sec.

16° *Électrolyse de l'iodure de sodium.* — Tandis que, d'après M. Patten, la solution de chlorure de lithium dans la pyridine anhydre peut être électrolysée pendant un temps assez long sans présenter de notable accroissement de résistance, celle-ci augmente rapidement dès que le liquide renferme de l'eau, en si faible quantité soit-elle. Ce fait se produit par la formation d'une pellicule, dont la composition n'a du reste pas été déterminée, sur la cathode. Par contre, une faible quantité d'eau est favorable au dépôt du calcium lorsqu'on électrolyse une solution alcoolique de chlorure de calcium.

L'électrolyse de l'iodure de sodium dans l'acétone est très

facile, la solution étant très fortement conductrice de l'électricité. Il se forme de l'iodorme et de l'iode à l'anode, tandis qu'à la cathode, l'hydrogène et le *sodium* se dégagent; la différence de potentiel nécessaire à cette décomposition est de 1,3 volt environ.

Extraction électrochimique du sodium à l'état d'alliage. — Le plomb-sodium. — Le sodium forme des alliages avec plusieurs substances et il est souvent plus facile de le préparer sous cette forme qu'à l'état métallique.

Le sodium absorbe l'hydrogène au-dessus de 300° et forme avec lui un alliage Na^2H plus fusible que le métal lui-même et doué d'un plus grand éclat, ainsi que l'ont montré MM. Troost et Hautefeuille. Il peut être fondu dans le vide ou dans l'hydrogène sans se décomposer et ne se dissocie dans le vide qu'au-dessus de 300°. Outre les alliages qu'il forme avec le mercure, désignés plus particulièrement sous le nom d'amalgames et que nous étudierons bientôt, il donne avec l'ammoniaque liquéfiée le sodammonium AzH^3Na, qui a été étudié par M. Joannis; ce composé se dissocie à très basse température par l'action de l'oxyde de carbone et donne le sodium carbonyle NaCO qui détonne par l'action de la chaleur en donnant naissance à la réaction suivante :

$$4NaCO = CO^3Na^2 + Na^2O + 3C.$$

On peut de même obtenir le sodium industriellement à l'état d'alliage avec le plomb, l'étain, etc... Différentes usines s'occupent même de la fabrication des alliages de plomb et de sodium et nous allons passer en revue les différentes méthodes utilisées pour arriver à la préparation de ces composés.

1° *Procédé Vautin.* — Les alliages de plomb et de sodium et d'étain et de sodium semblent devoir acquérir une certaine importance. Bien que la solubilité du sodium dans ces deux métaux soit connue depuis longtemps, ce n'est que depuis une quinzaine d'années que l'on s'est occupé avec succès de l'appliquer industriellement et l'un des premiers appareils imaginés dans ce but est celui de Vautin construit en vue d'obtenir des alliages de plomb et de sodium.

Cet appareil (fig. 194 et 195) se compose d'une cuve VV dont le fond contient une couche de plomb fondu Pb servant de cathode ; une garniture de magnésie GG, d'assez grande épaisseur, protège le récipient extérieur contre l'attaque du chlore et du sodium nais-

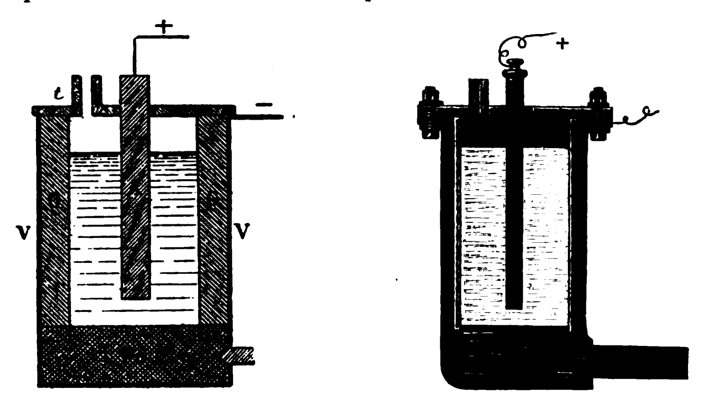


Fig. 194 et 195. — Appareil de Vautin pour la préparation du sodium à l'état d'amalgame (premier dispositif).

sants. Le couvercle est muni de deux ouvertures : l'une centrale pour le passage de l'anode A, l'autre, de côté, pour le dégagement du chlore gazeux provenant de l'électrolyse. Enfin un trou de coulée placé à la partie inférieure de l'appareil sert à l'évacuation de l'alliage produit.

Comme modification apportée à cet appareil, nous indiquerons celle représentée par la figure 196. Ce four se compose d'un cylindre en fer B à fond hémisphérique A rempli de plomb, les côtés du cylindre étant protégés de l'action corrosive du bain par un revêtement de magnésie. L'électrode positive H, formée de charbon de cornue imprégné de sirop de sucre séché et calciné, est fixée au couvercle par sa partie supérieure dont elle est isolée électriquement. Le couvercle qui ferme la cuve contient également un cylindre réfractaire K qui

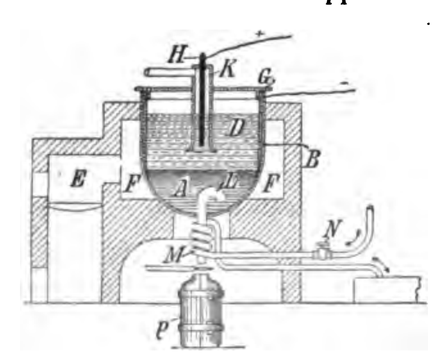


Fig. 196. — Appareil de Vautin (deuxième dispositif).

sert de tube de dégagement au chlore prenant naissance par la décomposition du sel électrolysé. Le tube de vidange L traversant le fond de la chaudière et qui est recourbé supérieurement en forme de siphon est, en dehors de B, entouré par un autre tube M en spirale traversé par un liquide réfrigérant. Un robinet N permet de régler l'afflux du liquide selon les besoins de l'opération. Lorsque le plomb renferme environ 20 p. 100 de sodium, on le fait couler par la partie inférieure de l'appareil et l'on traite ensuite l'alliage par l'eau chaude ou la vapeur si, comme c'était le but primitif de l'appareil, on désire en retirer la soude.

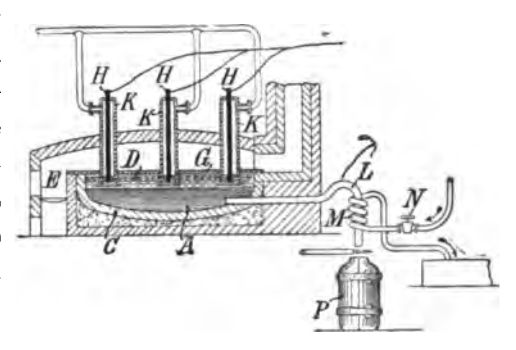


Fig. 197. — Appareil de Vautin (troisième dispositif : coupe longitudinale).

Les principaux inconvénients de ce procédé sont les suivants : tout d'abord, le sodium forme à la surface du plomb un alliage très léger et finalement il y reste en globules brillants, lesquels peuvent remonter à travers la masse du chlorure fondu et venir circuler à sa surface au contact du chlore ; ensuite le métal monte dans la matière réfractaire isolante, la rend conductrice et la désagrège ; enfin, le sodium, en entrant en dissolution dans le chlorure, donne un sous-chlorure non conducteur qui s'oppose de plus en plus au passage du courant.

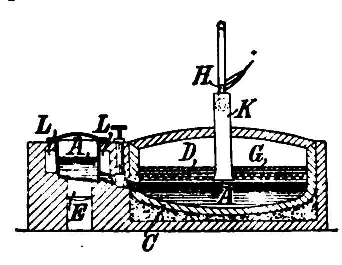


Fig. 198. — Appareil de Vautin (troisième dispositif : coupe transversale).

Alors même que l'obtention du sodium à l'aide de ce procédé serait avantageuse quant au rendement et au prix de revient du métal, elle restera toujours très imparfaite pour la simple raison que tout travail continu ne peut pas être réalisé par cette méthode.

Les figures 197 et 198 représentent une autre modification de l'appareil Vautin, consistant à remplacer la chaudière B du four

précédent par une cuve à réverbère C. Cet appareil est pourvu de nombreuses anodes KH et d'une chaudière A servant à faire fondre le plomb qui doit tenir lieu de cathode. Une plaque G couvrant le laboratoire C sert à empêcher la volatilisation de l'électrolyte.

D'après Kershaw, en employant un courant de 2.400 ampères par mètre carré sous une différence de potentiel de 7 volts, on pourrait, à l'aide de cet appareil, produire journellement 1,85 kg. de chlore et 1,24 kg. de sodium par cheval électrique. La haute tension nécessaire et la perte en sodium s'opposent malheureusement à la réussite de ce procédé et c'est sans doute à cause de ces inconvénients qu'il n'a pu jusqu'à présent entrer dans le domaine de la pratique.

2° *Procédé Hulin.* — La disposition générale de l'appareil Hulin rappelle celui de Vautin, mais elle comporte quelques modifications importantes qui permettent de l'employer avantageusement pour la préparation industrielle du sodium et qui le rendent d'un usage commode et pratique.

Les premières recherches de Hulin remontent à l'année 1890, époque à laquelle ce savant chimiste a pu se convaincre de la supériorité de l'électrolyse par fusion ignée qu'il avait longuement appréciée et appliquée à la fabrique d'aluminium de Froges (Isère). Le principe de son procédé repose sur le fait suivant : si l'on électrolyse de la cryolithe (fluorure double d'aluminium et de sodium) par fusion ignée, comme le font la plupart des usines d'aluminium, on obtient de l'aluminium métallique. Mais si au lieu de l'électrode négative ordinaire, on emploie une cathode en plomb, on obtient un alliage de plomb et de sodium.

M. Hulin a alors eu l'idée de rechercher si, en électrolysant le sel marin avec une cathode de plomb, le même phénomène se manifesterait. Il a parfaitement réussi dans ses recherches et il a pu obtenir un alliage qui se signale par ses différentes propriétés ; il est surtout très avide d'humidité, car il perd son sodium au contact de l'eau en donnant une lessive de soude et du plomb spongieux.

Mais ce n'est qu'après avoir rencontré et vaincu de nombreuses

difficultés que M. Hulin a pu réussir à obtenir un alliage défini de sodium, ou comme on l'appelle industriellement : le *plomb-sodium*.

Une des premières difficultés fut la formation d'une gaine lumineuse, semblable à celle qui a été découverte par Fizeau et Foucault et que les études successives de Planté, Violle et Chassagny, Lagrange et Hoho ont fini par expliquer en l'utilisant même à la soudure électrique des métaux. La formation de cette gaine est accompagnée d'un arrêt brusque du courant, lequel doit être sans doute recherché dans l'augmentation énorme de la résistance offerte par le gaz incandescent formant la gaine.

Les autres difficultés provenaient de l'attaque corrosive de l'anode en charbon par le sodium du bain et, en général, du déplacement du sodium qui, de même que dans l'appareil de Vautin, montait à la surface du liquide en se combinant avec le chlore libre et en diminuant ainsi le rendement de l'appareil tout en provoquant un échauffement sensible.

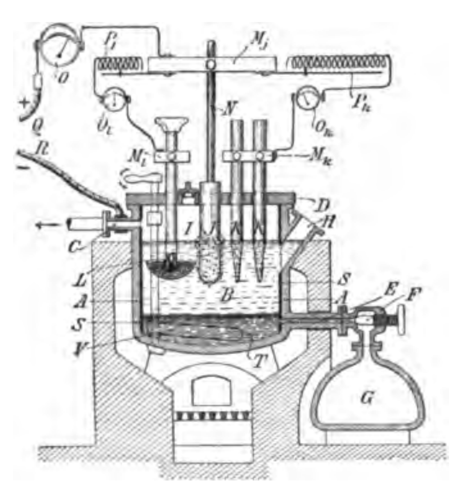


Fig. 199. — Appareil de Hulin pour l'électrolyse des chlorures alcalins fondus.

Pour arriver à de bons résultats industriels, M. Hulin s'est finalement arrêté au dispositif suivant : l'appareil diffère de celui de Vautin en ce qu'il comporte en plus (fig. 199) des récipients ouverts L renfermant du plomb fondu et immergés dans le bain de chlorure de sodium. Ce plomb communique, non pas avec le pôle négatif de la source d'énergie électrique, mais avec le pôle positif Q : il agit donc comme une anode soluble. Le bain renferme ainsi constamment du chlorure de plomb qui empêche la formation de sous-chlorure de sodium. De plus, ce transport du plomb de l'anode JKK à la cathode RS facilite le dépôt du sodium sur celle-ci et le métal alcalin s'allie de cette façon beaucoup plus facilement au plomb.

Pour régulariser la réaction, on établit une dérivation de façon

à faire passer par l'anode soluble environ 12 p. 100 de la quantité totale d'électricité, ce qui permet au courant d'agir sur le produit à obtenir d'une façon plus efficace, bien qu'entraînant une dépense de courant importante, et d'éviter une élévation de la différence de potentiel aux bornes de l'appareil. L'alliage ainsi préparé contient environ une partie de plomb pour deux de sodium ; le métal qui forme la cathode et qui, tout d'abord, est uniquement constitué par du plomb, s'enrichit ainsi peu à peu en sodium, au fur et à mesure que l'opération s'avance, et lorsqu'il contient environ 25 p. 100 de sodium, on le receuille dans le récipient G ; sa densité est alors comprise entre 3 et 3,3.

Dans cette opération, chaque creuset demande 9 volts et la densité du courant y varie entre 60 et 100 ampères par décimètre carré. L'alimentation du bain en chlorure de plomb absorbe une certaine quantité de courant, et l'on peut compter sur une production de 81 grammes de chlore et 54 grammes de sodium par cheval-heure, ce qui revient à dire qu'il faut environ 20 chevaux-heures pour produire un kilogramme de métal alcalin.

3° *Procédé Acker ou de la « Acker Process Co ».* — La fabrication du sodium à l'état d'alliage plomb-sodium s'opère depuis quelques années par « The Acker process Co » dont le but est la préparation du chlore et de l'alliage précédemment nommé, par l'électrolyse du sel marin fondu. Dans l'usine américaine où a été réalisée l'application de ce procédé, on prépare l'alliage plomb-sodium pour le transformer ensuite en soude et, depuis quatre ans, l'usine est en pleine marche avec 3.250 chevaux qui permettent de contenter toutes les demandes qui sont faites à cette Société.

Pour supprimer les difficultés qui avaient fait échouer jusque-là les recherches dirigées dans le même sens par les prédécesseurs d'Acker, celui-ci n'introduit dans son électrolyseur que du chlorure de sodium complètement desséché, ce qui évite la formation d'acide chlorhydrique par le chlore au rouge et l'eau ; en supprimant tout chauffage extérieur et en demandant uniquement au courant la chaleur nécessaire à la fusion du chlorure, en faisant circuler très vivement le plomb qui emprisonne l'alliage formé et qui l'empêche de revenir à la surface, en employant le graphite

comme anode et enfin en décomposant le plomb-sodium fondu, à l'état très divisé, par de la vapeur d'eau si l'on veut obtenir de la soude, on arrive à un procédé qui permet d'obtenir économiquement les substances que l'on a en vue.

L'appareil utilisé dans ce but se compose d'une cuve rectangulaire en fonte P (fig. 200 et 201) ayant environ 1,35 m. de longueur sur 55 centimètres de largeur, munie d'un double-fond et revêtue intérieurement de briques ordinaires sur ses parois latérales. En R se trouve une première couche de plomb fondu, recou-

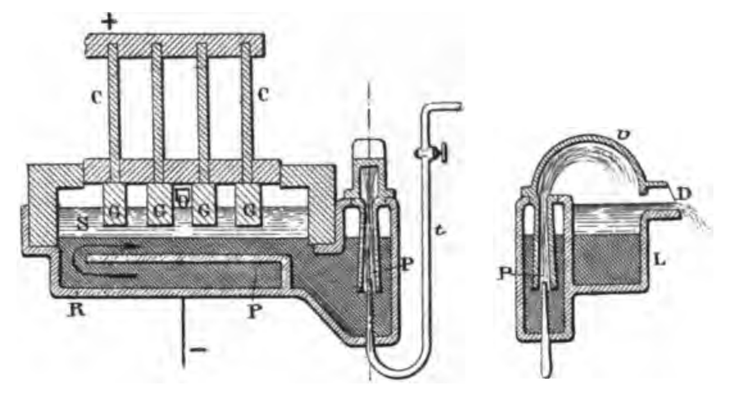


Fig. 200 et 201. — Appareil de la « Acker Process C° » pour la préparation électrolytique du plomb-sodium.

vrant de 4 centimètres le fond supérieur et, par-dessus, une seconde couche de chlorure de sodium fondu S, de 20 centimètres d'épaisseur ; dans ce bain de sel fondu plongent jusqu'à 2,5 cm. environ de la surface du plomb quatre blocs de graphite Acheson G, de section rectangulaire, ayant 19 centimètres × 35 centimètres de section et qui constituent les anodes du système. Elles sont reliées, à travers le couvercle, à la canalisation électrique, par l'intermédiaire de tiges en charbon de plus faible diamètre C. Le bac de fonte et par conséquent la couche de plomb fondu P sont reliés au pôle négatif de la machine électrique qui fournit le courant nécessaire à la réaction.

La densité de courant qui traverse l'appareil est de 8 000 ampères environ sous une différence de potentiel de 7 volts. Le chlore est appelé, par une ouverture latérale H, dans les chambres à chlorure de chaux au moyen d'un aspirateur ; sous l'action de ce der-

nier, une large dépression règne dans l'atmosphère de l'électrolyseur et des rentrées d'air se produisent par les joints, mais elles ne présentent aucun inconvénient pour l'utilisation du gaz provenant de l'appareil.

Le plomb enrichi en sodium peut être recueilli tel qu'il est produit par l'appareil si l'on a uniquement en vue d'obtenir le métal ; mais si ce procédé s'applique particulièrement à la fabrication de la soude, on le fait écouler à l'état d'alliage, sous une cloison en brique, dans une protubérance P de la cuve de fonte (fig. 201) où pénètre un tube *t* très étroit, amenant de la vapeur d'eau sous une pression de 2,8 atmosphères. Ce tube débouche au bas d'un cylindre vertical en fer L*v* de 4,5 cm. de diamètre. Le jet de vapeur entraîne le plomb par celui-ci et le projette violemment contre le toit voûté d'une petite chambre latérale L, servant à la décantation des produits de la réaction.

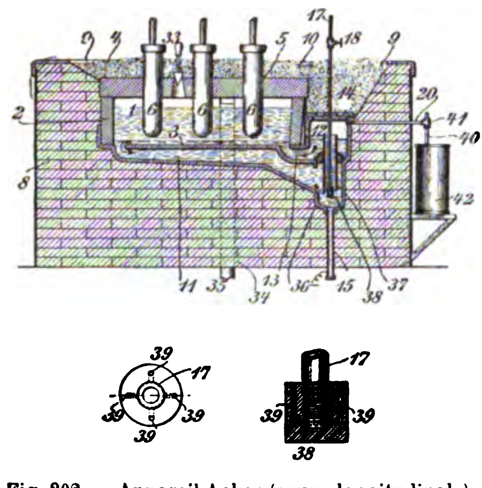


Fig. 202. — Appareil Acker (coupe longitudinale).

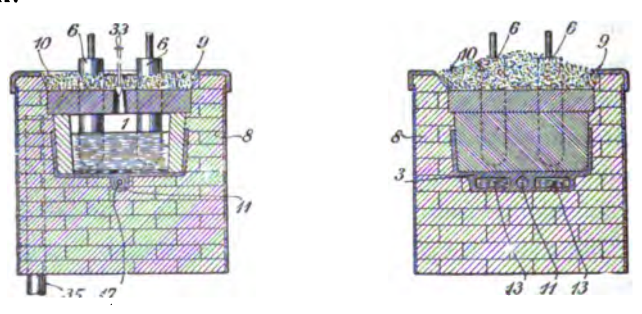


Fig. 203 et 204. — Appareil Acker (coupes verticales-transversales).

A l'aide de ce dispositif, le plomb-sodium est très finement divisé et il se sépare en très peu de temps de son métal alcalin, en déga-

geant de l'hydrogène et en donnant de la soude fondue. On a, en effet :

$$PbNa + H^2O = NaOH + H + Pb.$$

Ces produits se séparent ensuite facilement dans la chambre de décantation : le plomb tombe au fond tandis que la soude s'écoule par une ouverture D ménagée dans une des parois au-dessus du niveau et l'hydrogène s'échappe.

Les figures 202 à 204 représentent différentes modifications apportées à l'appareil Acker. La simple inspection de ces figures permet au lecteur de se rendre compte du fonctionnement de ces fours, sans qu'il nous soit nécessaire d'insister davantage sur leur description.

4° *Procédé Rogers.* — Les travaux de Rogers sur la préparation des alliages de sodium par voie électrolytique n'ont pas abouti à une extraction du sodium de ses sels par l'emploi d'un procédé avantageux, mais ils méritent malgré cela une mention. Ils datent de 1889.

Etant donné que le plomb, l'étain, le zinc, le cadmium et l'antimoine s'allient facilement au sodium, on peut obtenir par l'électrolyse des sels sodiques fondus ces sortes d'alliages et séparer ensuite une partie du métal alcalin par une distillation convenablement menée.

En envoyant, pendant deux heures environ, un courant de 33 volts sous 77 ampères dans deux creusets associés en tension et renfermant chacun 14 grammes de chlorure de sodium, Rogers a pu obtenir des alliages de sodium et de plomb avec 17 p. 100 de sodium ; dans un des deux creusets, la cathode était constituée par une baguette métallique contenant 470 grammes de plomb et dans l'autre par une baguette contenant 104 grammes d'étain. Dans ce dernier cas, l'alliage de sodium et d'étain obtenu contenait 50 p. 100 de métal alcalin.

5° *Procédé Borchers.* — Le premier appareil avec lequel Borchers a réussi à obtenir des alliages de sodium et de plomb nettement constitués est représenté par la figure 205. Il se compose essentiellement d'un vase de fusion K en fer, formé par un cylindre de

faible hauteur et terminé à sa partie inférieure par un cône creux renversé. A l'intérieur de ce dernier, se trouvent des saillies et des dépressions comparables à un pas de vis, dont la plus élevée et la plus profonde servent de vase collecteur et de creuset de fusion pour le plomb que l'on introduit dans l'appareil à l'aide d'un entonnoir disposé à la partie supérieure du four. Les autres rai-

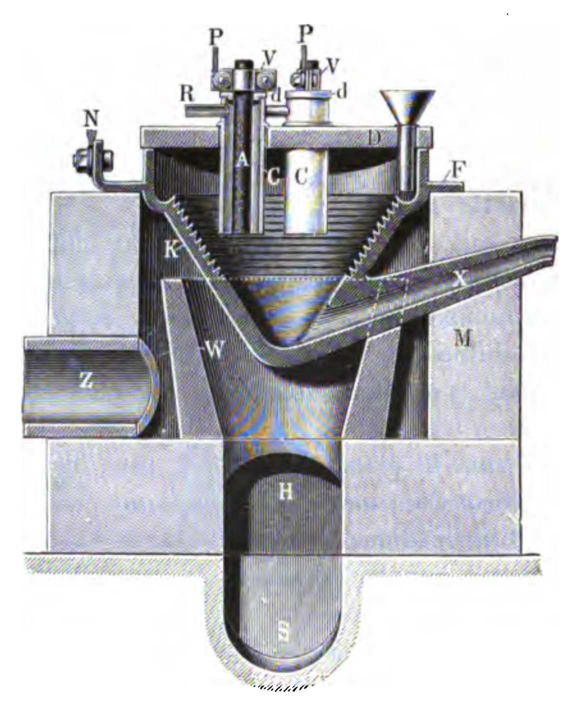


Fig. 205. — Appareil de Borchers pour la préparation électrolytique du plomb-sodium.

nures servent à ralentir le plus complètement possible le ruissellement du plomb liquide vers le fond du vase, afin qu'il puisse absorber la plus grande quantité possible de sodium dans un parcours minimum.

L'électrolyte est constitué par le mélange salin maintenu constamment en fusion et, dans le couvercle D en argile, sont suspendues les anodes en charbon A, entourées de garnitures en porcelaine ; les baguettes de charbon s'appuient, comme dans les appareils semblables précédemment décrits, sur le couvercle *d* par l'inter-

médiaire des pinces V destinées à faire un bon contact entre les parties métalliques conduisant le courant électrique dans l'appareil. Le creuset est réuni à vis avec le conducteur de retour N. Le chlore qui se dégage pendant l'électrolyse est éliminé par le tube R et l'alliage qui se rassemble dans la partie inférieure du creuset s'écoule par le tube situé à la base de l'appareil.

Lorsque, dans les recherches expérimentales, on emploie un simple brûleur au lieu d'utiliser des combustibles solides, les gaz de la combustion pénètrent par l'ouverture H dans la chambre de chauffe et sont d'abord dirigés de bas en haut par la cloison en argile réfractaire W, puis ils se rassemblent entre W et M en passant finalement dans le rampant Z. La rigole S a pour but de permettre de recueillir le contenu du creuset dans le cas où il viendrait à se produire des fuites dans ce dernier; de cette façon, on n'a pas à craindre cet inconvénient, les masses écoulées pouvant ainsi facilement être retirées de l'appareil.

Borchers a perfectionné cet appareil en supprimant les enveloppes en porcelaine qui sont cassantes et qui sont la cause principale des différents accidents survenant pendant le cours des opérations; en même temps, il a installé son appareil de telle façon que sa position dans le fourneau destiné à le chauffer soit tout à fait satisfaisante, permette de fabriquer le sodium-alliage en grand par l'application de son procédé. Les frais de la préparation du sodium sont ainsi de beaucoup réduits, la dépense de courant étant beaucoup moindre que dans les procédés indiqués précédemment et le four offrant une plus grande résistance que ceux qui servent à l'extraction du sodium métallique.

Extraction électrochimique du sodium à l'état d'amalgame. — C'est Davy qui, ainsi que nous l'avons vu au commencement de ce chapitre, a préparé pour la première fois du sodium et du potassium en se servant, dans l'électrolyse des bases (soude et potasse) d'une cathode constituée par du mercure. Malgré cela, l'amalgamation ne peut être une opération intéressante que si elle est liée à la décomposition électrolytique des solutions salines. Des procédés plus ou moins récents ont été utilisés pour extraire et recueillir le sodium de cette façon et nous allons rapidement dire quelques

mots de ceux qui présentent le plus d'intérêt au point de vue de la forme des appareils ou des résultats obtenus.

1° *Procédé Baker et Burwell.* — Ce procédé, qui est tout nouveau, car il date de 1905, consiste à obtenir les métaux alcalins d'une façon très simple en opérant de la manière suivante : un sel alcalin est électrolysé avec une cathode de mercure pour produire un amalgame convenable. Ce dernier est ensuite chauffé en présence d'hydrogène jusqu'à ce qu'il forme un hydrure alcalin, puis le mercure est chauffé lui-même jusqu'à ce qu'il soit volatilisé. Naturellement, on ne perd pas le mercure qui a servi au cours de l'opération, mais on le condense et on l'utilise pour une préparation ultérieure semblable.

2° *Procédé Sinding-Larsen.* — L'appareil construit par Sinding-Larsen et breveté en Norvège en l'année 1892 se compose de deux réservoirs dont le second est ouvert inférieurement; mais pendant l'électrolyse, il est fermé par le mercure contenu dans le premier réservoir. Une tige placée à la partie supérieure de l'appareil et constituée par un cylindre de charbon sert d'anode. Un tube spécial, placé au voisinage de cette dernière, sert à l'élimination du chlore dégagé et du liquide en excès. Le sodium libéré au fur et à mesure de l'opération est absorbé par le mercure servant de cathode; mais si l'amalgame doit être recueilli tel quel, on verse sur le mercure, dans le réservoir extérieur, une couche de pétrole; d'après l'inventeur, il est toujours plus avantageux de mettre en mouvement le mercure pendant que l'électrolyse s'effectue.

3° *Procédé Castner.* — La méthode précédente a été perfectionnée d'abord par Castner puis par Kellner, qui ont pris en Angleterre et en Allemagne, au cours des années 1892 et 1893, des brevets modifiant les formes d'appareils précédemment indiquées.

L'appareil de Castner (fig. 206) se compose d'un vase à décomposition dans lequel se trouvent deux cloisons le divisant en trois compartiments communiquant entre eux par de larges rainures pratiquées dans le fond du vase au-dessous des cloisons; le fond du vase est recouvert d'une couche mince de mercure. Dans le compartiment du milieu, se trouve de l'eau dans laquelle plonge

l'électrode négative formée de lames métalliques; dans les compartiments de droite et de gauche, se trouve la solution saline dans laquelle plongent les électrodes positives constituées par du charbon.

Le courant électrique, à partir de la dynamo productrice de courant, suit la marche suivante : des anodes, il traverse la solution saline et va de là à la couche de mercure fonctionnant comme cathode dans les compartiments extrêmes ; ensuite il se rend à la couche d'amalgame qui forme anode dans le compartiment moyen

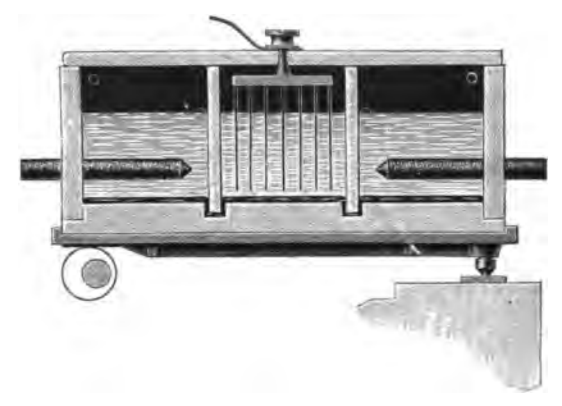


Fig. 206. — Appareil Castner.

et finalement revient aux cathodes à travers la couche d'eau. Au moyen d'un dispositif convenable placé à la partie inférieure de l'appareil, on communique à celui-ci un mouvement oscillant de manière à faciliter la réaction et à la régulariser.

L'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium d'après la méthode générale de Castner et avec une électrode négative de mercure est intéressante, car elle est l'exemple le plus important d'une opération avec électrodes à doubles pôles. A un certain endroit, le mercure tient lieu de cathode : il dissout le sodium. La nappe de mercure passe sous le compartiment de l'anode et sert d'anode en ce point. Le mercure rend ainsi, sous forme d'hydrate sodique, le sodium qu'il avait dissous primitivement. La circulation rapide du mercure a pour but de l'empêcher de s'enrichir trop en sodium dans le même compartiment, ce qui entraînerait la formation d'un amalgame de sodium à aspect granulé.

On peut se rendre compte de ces phénomènes en se servant d'une cuve en verre (fig. 207) dont le fond est aussi plan que possible; et qui contient une couche de mercure de 5 à 7 millimètres d'épaisseur. Une cuvette en platine et un tube pour le dégagement des gaz sont fixés à une cloche suspendue C, plongeant un peu dans le mercure. La cathode est constituée par une spirale en fer S, tandis qu'un fil de fer F dont l'extrémité recourbée horizontalement plonge dans le mercure, est animé d'un mouvement de rotation et provoque ainsi la circulation du

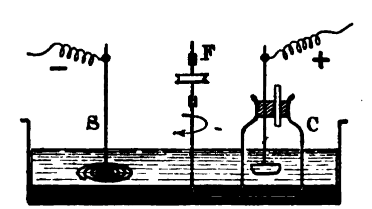


Fig. 207. — Electrolyse du sel marin avec une cathode de mercure.

mercure. Dans la cloche, on verse une solution de sel marin, et, à l'extérieur, dans la cuve, un volume connu de soude titrée.

Pendant que l'électrolyse s'effectue, cette solution se sature et le courant varie de 3 à 6 ampères. Au début, on a soin, afin de laisser au mercure le temps d'absorber une quantité suffisante de sodium. de mettre l'électrode négative et le mercure en communication électrique, en faisant court-circuit; puis on les sépare et on laisse l'opération s'effectuer toute seule pendant quelques heures.

On procède à la fois à la détermination de la différence de potentiel entre les deux électrodes et de la différence de potentiel entre chacune d'elles et le bain de mercure; de même, on mesure le rendement du courant et la pureté du chlore. Il est alors facile, en se plaçant simplement au point de vue de l'électrolyse et en opérant sur l'amalgame de sodium, de constater sa stabilité en présence de l'eau. Ce n'est que très lentement qu'il abandonne son sodium, si cette eau est pure. Au contraire, avec une eau très acide, la réaction se manifeste très rapidement et avec une assez grande énergie, surtout si l'électrolyse amène un contact entre le métal alcalin et l'ion hydroxylique.

A la suite de ses recherches sur l'électrolyse des sels alcalins

dissous au moyen d'une cathode de mercure, Arrhénius avait remarqué que le métal alcalin se dégage d'abord en s'unissant au mercure et que le dégagement d'hydrogène ne commence qu'au moment où l'amalgame formé au pôle négatif atteint une certaine concentration, à partir de laquelle se manifeste l'action secondaire. Comme le dégagement d'hydrogène n'a lieu qu'un certain temps après la fermeture du courant, on peut se demander si ce retard n'est pas dû à une sursaturation du mercure par l'hydrogène.

Pour éclaircir cette question et reconnaître s'il se forme réellement un amalgame alcalin par un faible courant, lors de l'électrolyse d'une dissolution étendue, M. Hans John a fait un certain nombre de mesures calorimétriques qui l'ont amené aux conclusions suivantes : dans l'électrolyse de l'acide sulfurique étendu avec une cathode de mercure, on observe simplement une disparition de chaleur équivalente à la chaleur de décomposition de l'eau ; il n'y a donc pas de phénomènes secondaires, tels que la sursaturation du mercure par l'hydrogène ; dans l'électrolyse d'une lessive de soude au moyen d'électrodes de platine, la chaleur disparue provient de la décomposition de l'eau ; dans la même opération, mais avec une cathode de mercure, la disparition de chaleur est encore plus considérable, ce qui prouve nettement que le sodium s'est dissout dans le mercure. On peut même s'assurer que la plus grande partie du sodium métallique dégagé au cours de l'opération électrolytique a formé un alliage avec le mercure, ou pour employer l'expression consacrée, qu'elle s'est amalgamée.

Procédés électrochimiques s'appliquant seulement à la préparation du potassium. — Ainsi qu'il a été dit précédemment, les composés de potassium de même que le métal lui-même pouvant être comparés par l'ensemble de leurs propriétés aux composés correspondants du sodium, nous n'avons pas cru utile de séparer l'étude de ces corps. Mathiessen a cependant préparé du potassium par électrolyse en soumettant à l'action du courant un mélange fondu de 2 molécules de chlorure de potassium et de 1 molécule de chlorure de calcium.

Le procédé de Linnemann, qui diffère essentiellement du pré-

cédent, est basé sur la décomposition des cyanures. On dispose une certaine quantité de cyanure de potassium dans un creuset et l'on cherche à le maintenir fondu pendant toute la durée de l'opération sauf à sa surface. Le courant arrive à l'appareil au moyen de deux électrodes de charbon, l'une ayant la forme d'une plaque et l'autre taillée en pointe. Si l'on peut disposer le tout de telle façon que la masse liquide se solidifie superficiellement, le potassium se rassemble au-dessus de la croûte solide où l'on peut facilement le recueillir.

Propriétés des amalgames de sodium et de potassium. — Un grand nombre d'amalgames formés par électrolyse, tels que ceux de fer, de nickel, de cobalt, de chrome, de molybdène, de tungstène, perdent du mercure par compression et donnent alors naissance à des composés définis. Mais ces amalgames se formant difficilement et par voie indirecte, on peut objecter le peu de stabilité de ces composés. Aussi, pour expliquer ce résultat, MM. Guntz et Férée, à qui l'on doit un grand nombre de recherches personnelles sur cette question, ont étudié, pour répondre à cette objection, les amalgames de potassium et de sodium formés avec un grand dégagement de chaleur, ainsi que les travaux de Berthelot l'ont démontré.

Si l'on dissout du sodium dans du mercure, celui-ci s'échauffe et, par un refroidissement lent, il se forme de beaux cristaux d'amalgame ayant la forme cubique et répondant, comme composition, à la formule $NaHg^6$. Si, au lieu de retirer les cristaux du mercure, on comprime la masse tout entière à la main, dans une peau de chamois, il reste le même amalgame $NaHg^6$. On doit donc admettre que l'amalgame de sodium correspondant à la formule précédente est un alliage parfaitement défini.

En saturant le sodium, par électrolyse, avec du mercure chauffé à des températures croissantes et constantes, M. Kerp a obtenu des amalgames renfermant plus de sodium que ne l'exige la formule indiquée ; aussi, pour expliquer ce résultat, M. Kerp admet-il l'existence d'un amalgame $NaHg^5$, qui n'a du reste pu être obtenu à l'état pur et qui condense du mercure dans ses pores en proportion variable. MM. Guntz et Férée attribuent ce résultat à un mélange

de deux amalgames, $NaHg^6$ et $NaHg^5$. Ce dernier a du reste pu être obtenu par ces savants qui ont également démontré l'existence de quatre amalgames distincts :

$$NaHg^8, NaHg^6, NaHg^5, NaHg^4$$

qu'ils ont préparés facilement.

Le potassium donne des résultats comparables, mais d'une façon moins nette. L'amalgame bien cristallisé, obtenu par refroidissement lent du mercure ayant dissous du potassium, a pour formule KHg^{12} comme cela a été vérifié. On peut de même obtenir les amalgames KHg^{10} et KHg^{18}. La solution de potassium dans le mercure, refroidie à 19° au-dessous de zéro, donne des cristaux de formule KHg^{18} ; en se réchauffant, ces derniers, de même que les cristaux correspondants de l'amalgame de sodium, fondent en donnant du mercure saturé de potassium et des cristaux ayant la formule KHg^{12}.

La compression décompose donc les amalgames définis de potassium et de sodium en donnant naissance, comme avec les amalgames de la famille du fer, à des composés pareillement définis.

Procédé et dispositif permettant d'extraire les métaux par dissolution et électrolyse à l'aide des solutions alcalines (Société Ganz). — La Société Ganz a pris récemment un brevet relatif à un procédé et à un dispositif pour la dissolution des métaux au moyen des radicaux acides qui prennent naissance dans l'électrolyse des sels alcalins et en particulier des chlorures ; l'électrolyte est séparé, à la cathode, par un diaphragme du restant du liquide afin que les produits de l'électrolyse qui se déposent à la cathode puissent en être suffisamment éloignés.

Le nouveau procédé diffère de ceux qui sont déjà connus en ce sens que le courant n'est pas conduit à travers la matière à lessiver. L'espace où l'électrolyse s'effectue est disposé au-dessous de l'espace qui sert au lessivage, et il est séparé de ce dernier par un fond perméable, ce qui permet aux cathodes et aux anodes d'être disposées dans un voisinage immédiat les unes des autres. Dans ces conditions, il ne se produit dans la chambre d'électrolyse

une décomposition de l'électrolyte que lorsque les cathions qui se forment à l'intérieur des diaphragmes sont séparés du bain, alors que les anions (radical acide) sont entraînés par le liquide de l'anode de bas en haut vers la chambre de lixiviation et dissolvent le métal en traversant la couche de matières à lessiver.

Les électrodes sont régulièrement réparties sous le fond qui porte la couche de minerai et il importe particulièrement que

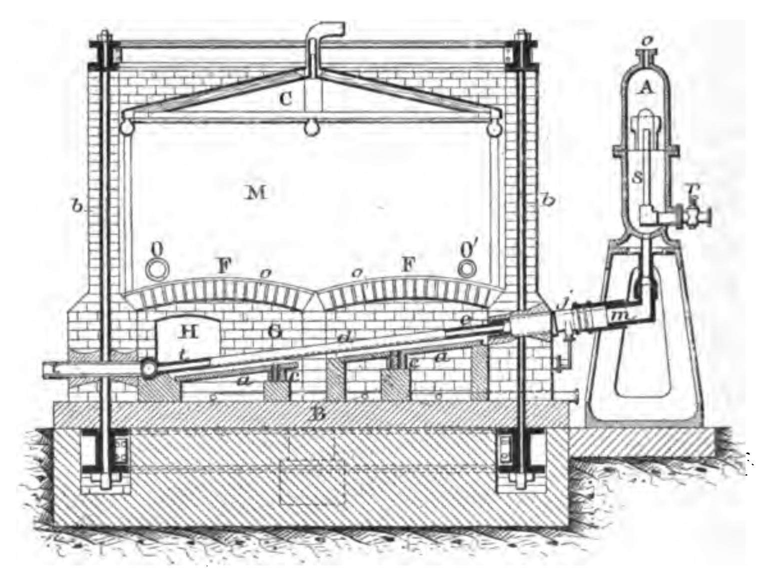


Fig. 208. — Appareil Ganz pour l'extraction des métaux par dissolution et électrolyse à l'aide des solutions alcalines (coupe verticale-transversale).

l'électrolyte qui circule passe tout d'abord devant les anodes et ensuite seulement devant les diaphragmes qui continuent les cathodes ; de cette façon l'électrolyte est, avant même d'atteindre les diaphragmes, suffisamment saturé des anions acides pour que la lessive filtrant à travers ces derniers ne précipite pas, sous forme d'hydrates ou d'oxychlorures, les métaux de l'électrolyte qui, pendant le cycle précédent, ont absorbé des sels métalliques.

Les avantages du procédé consistent en ce que la résistance de la cellule (vase poreux) est considérablement réduite, vu que les électrodes peuvent être disposées dans une étroite proximité l'une de l'autre et que le courant n'a pas à traverser la couche de

minerai. D'autre part, les anions produits sont utilisés aussi complètement que possible parce que la résistance de la couche de minerais n'entre pas en considération et que son épaisseur peut être ainsi augmentée selon les besoins ; d'un autre côté, le chlore qui, éventuellement, n'aurait pas été absorbé, peut se dégager librement et être utilisé, par exemple, pour la fabrication ultérieure du chlorure de chaux ou de l'acide chlorhydrique.

Pratiquement, l'appareil se compose (fig. 208 et 209) d'une auge servant à l'électrolyse, construite en matière imperméable et

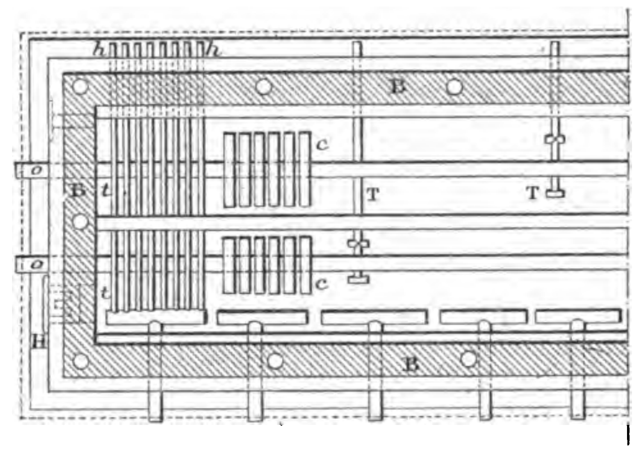


Fig. 209. — Appareil Ganz (coupe horizontale).

inattaquable par les acides, par exemple en béton ou en bois imprégné d'asphalte ; le fond B est en béton, tandis que les parois latérales *b* sont en briques cuites avec des ouvrages en fer traversant la maçonnerie et reliant des cadres supérieur et inférieur avec lesquels ils forment une armature robuste augmentant ainsi la résistance des parois minces contre toute pression latérale. La voûte F, qui est perforée d'orifices *o*, sépare l'auge en deux chambres, l'une supérieure, l'autre inférieure. La chambre G, au-dessous du fond perforé F, constitue la chambre d'électrolyse ou de décomposition, tandis que la chambre supérieure constitue la chambre de lixiviation ou de dissolution où l'on verse la matière M à lessiver. Dans la chambre de décomposition G, sont disposés les diaphragmes *d*, qui peuvent être avantageusement de forme tubulaire, placés horizontalement ou inclinés, et composés d'une matière capable

de résister aux alcalis, telle que le ciment, le parchemin, l'amiante.

Les diaphragmes tubulaires passent isolément à travers la paroi de la cuve pour se rendre aux extrémités qui renferment les bornes d'attache des cathodes et sont en ce point pourvues de têtes à joint étanche *j*, qui font saillie au dehors et sont individuellement reliées, par des raccords *m*, au collecteur d'alcali A. Les autres extrémités des tubes diaphragmes sont réunies en groupes au moyen de tubes ayant la forme de T, pour diminuer les points de passage à travers la paroi.

Dans la chambre de décomposition G, on dispose au-dessous des diaphragmes ou entre eux, les anodes *a*, constituées par une matière insoluble, telle que le graphite par exemple, et auxquelles le courant est amené par des conduits d'alimentation faits de la même manière et passant avec joint étanche à travers la paroi de l'appareil. Le couvercle C, dont les bords s'appliquent exactement sur les parois de l'auge, peut être soulevé et abaissé au moyen de chaînes ; il a pour but de recueillir ou de séparer les radicaux ou éléments gazeux non utilisés, tels que le chlore. Le fond perforé F est recouvert d'une couche perméable filtrante, résistante aux acides telle qu'une toile d'amiante, si on le veut, afin d'éviter la chute des poussières du minerai dans la chambre d'électrolyse.

Le mode de fonctionnement de l'appareil est le suivant : le liquide anodique qui, au début de l'opération, consiste en une solution de sel alcalin, mais plus tard en un mélange de cette solution saline et du sel métallique à obtenir, pénètre sous les anodes, dans la chambre de décomposition G. Tandis que l'électrolyte affluant de bas en haut passe devant les anodes, il recueille les radicaux produits tels que le chlore et les entraîne, par-dessus les orifices *o* du fond séparateur F, dans la chambre de dissolution ; il traverse uniformément la couche de minerai M, dissout les métaux qu'elle contient et sort de l'appareil par des conduites latérales. Recueillie, la solution est, suivant les conditions de l'exploitation, soit démétallisée pour être ramenée ensuite dans la chambre d'électrolyse de l'appareil, soit conduite, avant sa démétallisation et à plusieurs reprises, à travers l'appareil jusqu'à ce qu'elle ait atteint la teneur voulue en sel.

Applications du sodium et du potassium. — Principales usines électrochimiques s'occupant de cette fabrication. — Le potassium ne s'oxyde pas à froid dans l'air absolument sec, mais dans l'air humide, il s'altère rapidement à la température ordinaire et se recouvre d'une pellicule blanche d'hydrate alcalin, d'après la formule :

$$2K + O + H^2O = 2KOH.$$

A une température élevée, le métal brûle en donnant un mélange de protoxyde et de peroxyde ; sa facile altérabilité à l'air oblige à le conserver dans une huile formée exclusivement, comme l'huile de naphte, de carbone et d'hydrogène. A froid, il décompose l'eau en donnant naissance à de l'hydrogène et à de la potasse. En se combinant avec l'oxygène, il dégage une grande quantité de chaleur ; aussi a-t-il toujours été considéré comme un réducteur des plus énergiques, qui, à une température élevée, réduit un grand nombre de corps oxygénés, tels que les anhydrides carbonique, silicique et borique.

Il dégage de même beaucoup de chaleur en se combinant avec le chlore, le brome et l'iode. Aussi ce métal décompose-t-il un grand nombre de chlorures, tels que le chlorure d'aluminium, le chlorure de magnésium et beaucoup de bromures et iodures : il s'empare du métalloïde et met le métal en liberté.

Un grand nombre de métaux se combinent également avec lui, ainsi que nous l'avons vu ; avec l'hydrogène, il forme un alliage K^2H qui a l'éclat et le grain de l'amalgame d'argent et qui est très cassant ; il peut être fondu dans le vide sans subir la moindre décomposition, car il ne commence à se dissocier qu'au-dessus de 200°.

On emploie le potassium comme réducteur, mais on le remplace souvent par le sodium qui a les mêmes propriétés et que l'industrie prépare plus facilement ainsi que nous l'avons vu.

Le sodium que ses propriétés rendent un produit très intéressant par la facilité que l'on a de le fabriquer électrochimiquement, est un métal solide, mou et malléable comme la cire à la température ordinaire; au-dessous de 0°, il est dur et cassant. Sa densité est de 0,970. Il fond à 95°,6, d'après Bunsen, et distille au

rouge ; à une température élevée, il brûle en donnant un mélange de protoxyde et de peroxyde de sodium.

Comme le potassium, le sodium décompose l'eau à froid en dégageant 42,4 cal. ; l'expérience se fait sous une éprouvette, sur le mercure ou à l'air libre. Dans ce dernier cas, l'hydrogène ne s'enflamme pas comme avec le potassium. La température déterminée par la réaction étant moindre, la soude se dissout au fur et à mesure, de sorte que lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé, il ne reste pas de globule de soude incandescent et il ne se produit pas d'explosion. L'inflammation de l'hydrogène dans cette expérience peut cependant être produite en employant de l'eau gommée, dont la viscosité empêche le déplacement du globule et concentre ainsi en un même point toute la chaleur dégagée. Dans ce cas, la flamme prend une teinte jaune, due à la combustion du sodium en vapeur.

Grâce à ses propriétés réductrices, le sodium sert à un assez grand nombre d'usages industriels. Mais les espérances que l'on avait conçues relativement à son emploi pour la fabrication de l'aluminium n'ont pas abouti à d'heureux résultats ; cette industrie qui a commencé à prendre pied il y a une vingtaine d'années, avait pour objet l'extraction du métal aluminium par l'action du sodium sur la cryolithe; mais, la préparation directe de ce métal par voie électrolytique étant plus avantageuse au point de vue économique, celle relative à la méthode chimique ordinaire (procédé Castner) a dû être ensuite abandonnée.

Parmi les emplois anciens du sodium, nous devons mentionner : la préparation de la soude caustique chimiquement pure, la réduction de certaines substances organiques pour la fabrication des couleurs d'aniline et la réduction de combinaisons d'éléments rares ou difficilement réductibles. En métallurgie, on commence à l'employer aujourd'hui, dans les fonderies américaines, à l'état de ferro-sodium pour épurer les bains avant la coulée.

Un des alliages plomb-sodium qui donne les meilleurs résultats est celui qui possède une densité de 3,2 et qui contient environ 25 p. 100 du métal alcalin ; exposé à l'air, il donne directement du peroxyde de plomb, PbO^2, appelé souvent oxyde puce

à cause de sa couleur et qui est très employé à la fabrication des plaques d'accumulateurs.

En France, le procédé Hulin est actuellement entre les mains de la Société d'Électrochimie qui permet également de préparer, outre le métal, quelques produits accessoires intéressants. La soude que l'on produit à l'aide de l'alliage plomb-sodium, outre l'avantage qu'elle présente de donner une très forte densité de courant, permet d'obtenir du premier jet des lessives extrêmement concentrées, ce qui est à considérer dans les usines hydrauliques où le charbon est en général difficile à se procurer et revient très cher en raison des frais de transport.

L'usine des Clavaux, qui s'occupe de la fabrication du sodium par les procédés de Hulin et Castner, se trouve à 30 kilomètres environ de la ville de Grenoble. La prise d'eau est formée d'un avant-canal à dérivation directe, large de 10 mètres, long de 80 mètres, dont le mur forme déversoir continu du côté de la Romanche de façon à rendre les crues moins dangereuses. Le barrage n'est qu'un simple seuil en blocs de pierres et ciment, formant une rectification du lit de la Romanche. Cinq vannes d'arrêt placées de front sont situées à la suite de cet avant-canal et commandent l'accès de l'eau dans un très vaste bassin à fond incliné où la vitesse du courant est très réduite, ce qui permet aux sables de se déposer. La canalisation forcée, qui fait immédiatement suite au bassin, est formée d'une conduite cylindrique en tôle d'acier doux ayant un diamètre intérieur de 2,50 m. et une longueur égale à environ 1 kilomètre ; elle repose sur des piliers en maçonnerie couronnés d'une tôle plate, par l'intermédiaire de semelles métalliques librement posées. Les turbines, à axe horizontal, sont du type centripète à aspirateur, d'une puissance de 550 HP, la vitesse normale étant de 250 tours par minute. Il y a cinq groupes électrogènes de 375 kilowatts chacun ; les dynamos sont accouplées directement aux moteurs par un manchon qui ajuste leur arbre central sur le prolongement de l'axe des turbines. Naturellement les dynamos servant à l'électrochimie sont à courant continu, multipolaires et donnent une très forte intensité de courant sous un voltage de 75 volts.

La fabrication, purement électrolytique, comprend la produc-

tion du sodium ; celui-ci est obtenu par la distillation de l'alliage. On peut cependant obtenir également de l'oxyde de sodium (par fusion avec la soude caustique), du bioxyde (par suroxydation de l'oxyde), du cyanure de sodium (par chauffage avec le ferrocyanure), du plomb spongieux, du bioxyde de plomb (par calcination : il y a formation directe de soude et de bioxyde de plomb). A la dernière exposition universelle de Paris, la Société d'Electrochimie exposait du plomb-sodium, de l'étain-sodium, de la soude caustique cristallisée obtenue par ce procédé, du plomb spongieux, de l'étain spongieux et différents composés accessoires de cette fabrication.

Outre ces applications, le sodium sert dans la préparation du bore et du silicium. En le faisant réagir sur le ferrocyanure de potassium, on obtient également du cyanure de potassium et du cyanure de sodium employés, comme on le sait, dans la métallurgie de l'or.

Aux États-Unis, le sodium est préparé par la « Niagara Electrochemical Co », dont les usines sont installées sur les chutes du Niagara ; en Angleterre, par la « Bristish Aluminium Co » ; en Allemagne, par la maison Meister-Lucius et Bruning, à Hochst-am-Main et par l' « Electrochemische Fabrik Natrium », qui se trouve à Rheinfelden sur les bords du Rhin, ainsi que par l' « Electrochemische Werke », de Bitterfeld, ces deux dernières sociétés étant des filiales de la « Chemische Fabrik Griesheim-Elektron » de Francfort-sur-le-Main. Toutes ces usines se servent de procédés comparables et utilisent, dans leur fabrication du sodium, l'appareil Castner plus ou moins modifié.

La différence qui existe entre les prix de revient et de vente des différentes usines peut être expliquée par l'éloignement ou la proximité des chutes hydrauliques, les frais de premier établissement, le coût de l'énergie électrique qui peut varier dans de grandes proportions suivant que l'usine produit elle-même directement le courant qui lui est nécessaire ou qu'elle le prend en location à une usine étrangère, enfin par les marchés très variés qui peuvent être établis sur l'achat des matières premières, sans même tenir compte des bénéfices de l'exploitation.

Lithium. — Bunsen et Mathiessen ont démontré les premiers que l'on pouvait obtenir du lithium en décomposant par le courant électrique le chlorure fondu de ce métal, ainsi que le montre le passage suivant extrait de leur mémoire :

« Le chlorure de lithium pur est fondu dans un petit creuset en porcelaine, à parois aussi épaisses que possible, à l'aide d'une lampe de Berzélius et ensuite décomposé par un courant de 4 à 6 éléments zinc-charbon. Ce courant passe dans une pointe de charbon de cornue à travers le chlorure fondu dans un fil de fer de la grosseur d'une aiguille à tricoter. Au bout de quelques secondes seulement, on voit se former autour du fil de fer plongeant au-dessous de la surface du liquide un régule fondu, blanc d'argent, qui adhère au fil et qui, après deux minutes et demie ou trois minutes, a déjà acquis la grosseur d'un petit pois. Pour avoir le métal, on retire du liquide, à l'aide d'une petite cuiller, le régule fondu avec le fil polaire. Comme on peut répéter cette opération toutes les trois minutes, il est possible de réduire en peu de temps une once entière de chlorure de lithium ».

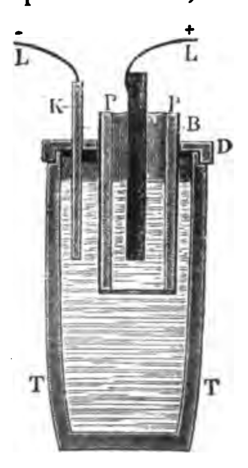


Fig. 210. — Appareil de Troost pour la préparation électrolytique du lithium.

Les données de Bunsen n'étant pas sans intérêt, Troost imagina un appareil construit sur le même principe que celui de ce dernier savant, mais en le modifiant légèrement. Il se compose, comme vase de fusion, d'un creuset en fonte T (fig. 210) ayant 12 centimètres de hauteur et 52 millimètres de diamètre environ. Un couvercle D fermant hermétiquement et muni de deux ouvertures le recouvre; par l'une des deux ouvertures, on introduit la cathode K et, par l'autre, un tube de tôle B de 29 millimètres de diamètre intérieur, descendant jusqu'à la moitié de la hauteur du creuset. L'intérieur du cylindre en tôle est revêtu d'un tube en porcelaine P et celui-ci sert d'enveloppe à l'anode L et aussi de tube de dégagement pour la sortie du chlore. Le métal se rassemble au pôle négatif et l'on peut abandonner l'appareil à lui-même pendant des heures, en ayant seulement soin de temps

en temps, à mesure que le chlorure de lithium se décompose par le courant, d'ajouter par le tube en porcelaine de nouvelles quantités de sel.

Le procédé indiqué en 1863 par Hiller ne diffère pas sensiblement des précédents ; l'électrolyte est toujours du chlorure de lithium fondu et le vase se compose d'un creuset de porcelaine chauffé extérieurement ; l'anode est constituée par une baguette de charbon et le chlore formé au cours de l'opération se dégage librement dans l'atmosphère, le vase n'étant pas fermé à sa partie supérieure. Dans le bain fondu, on fait plonger un petit appareil en terre ayant la forme d'une pipe et traversé intérieurement et dans toute sa longueur par un fil de fer formant la cathode du système électrolytique.

Hiller prenait toujours soin, avant de mettre en marche l'opération, de faire passer dans le système polaire un courant d'hydrogène afin de rendre l'atmosphère moins oxydante. Le lithium produit venait s'accumuler autour du fil de fer et on le retirait lorsque la température était assez basse pour qu'il n'y eût pas à craindre l'oxydation du métal au contact de l'air.

Procédé Guntz pour la préparation du lithium. — D'après M. Guntz, le rendement en lithium d'une solution électrolytique de chlorure de lithium est d'autant plus élevé que la température est plus basse ; de plus, un sel impur contenant du chlorure de potassium, donne, lorsqu'on l'électrolyse au voisinage de son point de fusion, de meilleurs résultats que le chlorure de lithium parfaitement pur. L'addition de chlorure de potassium baisse, en effet, d'une façon considérable le point de fusion du sel de lithium.

Le mélange le plus favorable à l'électrolyse est celui qui renferme des poids égaux des deux sels ; il peut être facilement fondu à 450°, alors que le chlorure de lithium fond vers 600° et le chlorure de potassium vers 740° ; pendant l'opération, le chlorure de lithium diminuant dans le mélange, la fusibilité de ce dernier augmente, tandis que le mélange formé à molécules égales provoque, dès la disparition partielle du sel de lithium, une élévation sensible du point de fusion de la masse liquide.

L'appareil qui permet de préparer facilement de grandes quantités de lithium à l'aide de ce procédé se compose (fig. 211) d'une capsule en porcelaine à fond plat C, de 10 centimètres environ de hauteur, entourée d'une toile d'amiante T maintenue à l'aide d'un fil métallique F; dans cette capsule, on introduit 1 kilogramme de chlorure de lithium et le même poids de chlorure de potassium. L'anode est constituée par trois prismes ou cylindres de charbons électro-graphitiques A réunis à un cercle de cuivre amenant le courant; la cathode se compose simplement d'une tige de fer E ayant environ 15 millimètres de diamètre et placée dans l'axe d'un tube de porcelaine de 5 centimètres de diamètre.

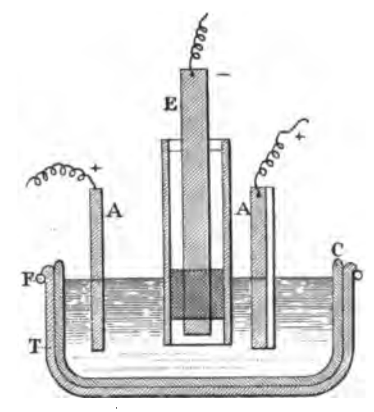


Fig. 211. — Appareil de M. Guntz pour la préparation du lithium par électrolyse.

Pour mettre en marche l'opération, on fond le mélange, puis on fait passer dans l'appareil un courant de 60 à 80 ampères sous une différence de potentiel de 10 à 12 volts; une fois l'électrolyse commencée, il est inutile de chauffer pour maintenir le mélange à l'état liquide, le courant électrique étant suffisant pour conserver le bain en fusion constante.

De cette façon, on peut obtenir en deux heures environ près de 25 grammes de lithium métallique, avec un rendement de 60 à 75 p. 100. Pour retirer le métal obtenu, on place sous le tube de porcelaine une cuiller en fer, après avoir arrêté le courant; de cette façon, le mélange des deux chlorures s'y solidifie rapidement tandis que le métal resté dans le tube est ensuite coulé dans une lingotière et l'on obtient ainsi du premier coup le métal séparé de sa gangue.

Le lithium est un métal solide à la température ordinaire et fusible à 180°; il est le plus léger de tous les métaux, car sa densité n'est que de 0,59. Avec l'hydrogène, il forme au rouge un hydrure blance t très stable, de formule LiH; avec l'azote, il donne un azoture jaune Li^3Az; avec l'ammoniaque, le lithium-ammo-

nium AzH^3Li de couleur mordorée et, avec le carbone, le carbure Li^2C^2 étudié par Moissan et Guntz. Les sels de lithium communiquent à la flamme du bec Bunsen une couleur rouge qui donne un spectre caractéristique.

Métaux alcalino-terreux. — Généralités. — Les métaux alcalino-terreux, qui comprennent le calcium, le baryum et le strontium, ont certaines propriétés chimiques qui les rapprochent des métaux alcalins, mais certains caractères physiques les distinguent facilement de ces derniers. Avec l'oxygène, ils forment un protoxyde basique et un bioxyde neutre ; avec le chlore, ils donnent un seul chlorure qui absorbe de grandes quantités de gaz ammoniac. Chauffés en présence de l'air, ils s'oxydent avec une grande vivacité et dégagent beaucoup de chaleur ; ils présentent aussi pour la plupart des métalloïdes une grande affinité. Ils décomposent l'eau à la température ordinaire en formant des hydrates et séparent les métaux de la plupart des sels ; l'action des acides sur ces corps est aussi des plus énergiques.

Le principal caractère chimique qui les distingue des métaux alcalins est l'insolubilité de leur carbonate : la baryte semble se rapprocher des alcalis en ce que son carbonate est très difficilement décomposable par la chaleur ; le carbonate de strontium résiste moins bien et, enfin, le carbonate de calcium se décompose facilement moyennant une température élevée, comme le carbonate de magnésium.

Par leurs propriétés chimiques mêmes, ces trois métaux ne peuvent se rencontrer dans la nature autrement qu'à l'état de sels ; en effet, sous forme de sel haloïde, le calcium se trouve principalement à l'état de fluorure dans la fluorine ou spath fluor F^2Ca ; à l'état de sulfate dans l'anhydrite SO^4Ca et le gypse $SO^4Ca + 2H^2O$; à l'état de carbonate dans le spath calcaire, le marbre, la craie et la pierre calcaire CO^3Ca. On connaît de même, pour les composés de baryum et de strontium, la barytine SO^4Ba et la célestine SO^4Sr, de même que la withérite CO^3Ba et la strontianite CO^3Sr. Le carbonate de calcium est dimorphe ; cristallisé en prismes orthorhombiques dans l'aragonite, il est isomorphe des carbonates de baryum et de strontium ; cristallisé en rhom-

boèdres dans la calcite (spath d'Islande), il est isomorphe du carbonate de magnésium. Il établit ainsi un passage régulier entre les métaux alcalino-terreux proprement dits et le magnésium.

Certaines préparations de ces trois métaux peuvent être considérées comme applicables à chacun d'eux, tandis que dans quelques cas, telle méthode ne convient qu'à un seul ou à deux de ces métaux.

Afin de faciliter la compréhension de ce qui sera exposé dans les pages qui vont suivre, nous prévenons de suite le lecteur que c'est le calcium qui fera le sujet principal de notre étude, ce métal étant déjà, industriellement parlant, d'une certaine importance ; le baryum et le strontium n'ont pas encore reçu beaucoup d'applications, certaines de leurs propriétés étant encore très mal définies à l'heure actuelle.

Calcium. — La séparation des métaux alcalino-terreux de leurs oxydes ou de leurs sels halogènes est liée à de très grandes difficultés et cela explique pourquoi il est si difficile de les obtenir à l'état pur et en notable quantité. Le calcium, en particulier, n'a pendant longtemps été préparé qu'en très petits échantillons. Depuis les recherches de Mathiessen (1865), on le considère généralement comme un métal jaune. Moissan a plus tard établi que ce n'était pas là sa véritable couleur, mais qu'il avait au contraire la teinte de l'argent ; sa densité est comprise entre 1,55 et 1,85. Borchers indique 1,6.

Les expériences célèbres d'Humphry Davy sur la décomposition des terres alcalino-terreuses par le courant électrique ont établi la présence, dans la chaux, d'un corps simple métallique ; on sait, en effet, que ce physicien, en décomposant la chaux en présence du mercure comme il l'avait fait pour la potasse, ou en dissociant un mélange de chaux humide et d'oxyde de mercure, obtint un amalgame de calcium qui possédait la propriété de décomposer l'eau avec facilité en fournissant à nouveau de la chaux hydratée : le métal ainsi préparé possédait une teinte blanchâtre.

Bunsen et Mathiessen, dont nous décrirons dans un instant les procédés de préparation qui les ont amenés à isoler ce corps,

l'ont obtenu en électrolysant le chlorure de calcium fondu.

En 1858, Liès-Bodart et Jobin ont préparé le calcium en décomposant, dans un creuset de fer chauffé au rouge, de l'iodure de calcium par le sodium. Moissan qui a répété cette expérience, a pu constater que les résultats obtenus sont très variables tant au point de vue du rendement que de la pureté du métal ainsi préparé. En général, en employant 300 grammes d'iodure de calcium anhydre, on isole quelques globules métalliques apparents dont l'ensemble représente 6 à 8 grammes ; mais une certaine partie du métal se trouve divisée dans la masse en globules si petits qu'il est impossible de les séparer. L'analyse de certains fragments métalliques riches en calcium montre qu'ils fournissent une teneur variable en ce dernier métal. Moissan a obtenu, dans les globules les plus riches, les chiffres suivants :

Ca pour 100..... 83,00 88,30 88,70 93,20.

La température a, de plus, une grande influence sur le rendement : si la réaction s'effectue seulement au rouge sombre, la quantité de sodium contenue dans les globules métalliques varie de 10 à 20 p. 100 ; au contraire, lorsque la température est plus élevée et qu'elle atteint le rouge vif, on obtient un métal d'une teneur plus élevée en calcium, mais le rendement est plus faible dans le second cas que dans le premier. Si la température dépasse une certaine limite, on ne recueille plus de calcium.

Sonstadt a perfectionné la méthode précédente en faisant réagir le sodium sur un mélange de chlorure de calcium et d'iodure de potassium ; dans cette expérience, on trouve, à la surface du culot, une masse métallique bien fondue et unie que l'on détache avec facilité ; mais la teneur en calcium ne dépasse généralement pas 20 p. 100.

Le procédé Caron consiste à préparer le calcium en réduisant le chlorure de calcium par le sodium, en présence de zinc métallique ; il se forme un alliage de zinc et de calcium qui, chauffé dans un creuset de charbon, laisse du calcium dont la teinte est celle du laiton.

Quant au procédé Winckler, qui consiste à réduire la chaux par le magnésium dans un courant de gaz hydrogène, il ne per-

met pas d'isoler le métal, mais simplement d'obtenir un hydrure dont la composition répond à la formule CaH.

En résumé, les différentes préparations du calcium par les méthodes précédentes ne permettent pas d'obtenir le métal à l'état de pureté ; ni la distillation de son amalgame, ni la réduction par le sodium, ni l'électrolyse par voie sèche des mélanges de sels de calcium et de sels alcalins n'aboutissent au résultat que l'on a toujours en vue dans la préparation d'un corps simple : l'isoler en l'écartant le plus possible des combinaisons qu'il pourrait former avec des éléments ayant de l'affinité pour lui ; c'est pour cela que l'hydrogène et l'azote doivent être soigneusement écartés de la préparation du calcium métallique.

Outre les procédés qui permettent d'obtenir du calcium par électrolyse, nous devons mentionner de suite celui qui a été indiqué par Moissan il y a quelques années et qui permet d'obtenir le métal à l'état de pureté. Pour cela, ce savant a utilisé la propriété, inconnue avant lui, que possède le calcium de se dissoudre dans le sodium liquide maintenu à la température du rouge sombre ; par refroidissement, le calcium cristallise au milieu du métal alcalin et, si l'on traite la masse métallique par l'alcool absolu, on obtient des cristaux blancs et brillants de calcium pur, à apparence cristalline hexagonale.

La production de ce métal correspond à l'équation chimique suivante :

$$CaI^2 + 2Na = Ca + 2NaI ;$$

mais il faut avoir soin d'employer une quantité de sodium trois fois supérieure à celle que prévoit cette réaction, si l'on veut arriver à des résultats convenables, le sodium se vaporisant facilement au début de l'opération. Le métal obtenu contient environ 99,1 p. 100 de calcium.

Procédés de Bunsen et de Mathiessen pour l'obtention du calcium par électrolyse. — Dans ses expériences sur la séparation des métaux alcalino-terreux au moyen du courant électrique, et en partant de leurs composés halogéniques, Bunsen indique que « la densité du courant, c'est-à-dire le rapport qui existe entre l'in-

tensité du courant et la surface polaire sur laquelle a lieu l'électrolyse, exerce la plus grande influence sur les actions chimiques. La force du courant croît avec cette densité pour surmonter les affinités et la masse relative des éléments de l'électrolyse traversée par le courant constitue une circonstance non moins importante. » Avec une densité de courant suffisante, il est ainsi possible, suivant Bunsen, de séparer le calcium et le baryum de solutions concentrées et bouillantes de leurs chlorures acidifiés par l'acide chlorhydrique.

Pour arriver à un bon résultat dans le traitement électrolytique des sels halogéniques des métaux alcalins, il est même utile de marcher avec une densité de courant supérieure à celle qui est employée pour les autres métaux; mais ce n'est pas cette raison qui a guidé Bunsen. Il recommande une forte densité afin d'augmenter la température du bain et même de dépasser le point de fusion des métaux que l'on veut préparer pour que ceux-ci puissent d'abord se former à l'état de globules, s'élever de cette façon à la surface du bain si la densité de celui-ci est plus faible, comme c'est précisément ce qui a lieu dans la préparation du calcium, et finalement se rassembler en une couche métallique plus ou moins homogène qu'il est facile de retirer à la fin de l'opération.

Le produit obtenu par Bunsen était un amalgame de calcium, préparé en électrolysant une bouillie de chlorure de calcium et en employant comme électrode négative une tige de platine amalgamé ; la masse à décomposer se trouvait dans une cellule d'argile disposée à l'intérieur d'un creuset de charbon, lui-même renfermé dans un récipient de porcelaine partiellement rempli d'acide chlorhydrique et maintenu chaud dans un bain-marie. Le charbon du creuset servait d'électrode positive.

En recommençant des expériences semblables avec du chlorure de baryum cristallisé, Bunsen réussit à produire un gramme environ d'amalgame de baryum ; l'électrolyse s'effectuait avec une très forte densité de courant et à la température de 100°.

Mathiessen est parvenu, en 1855, dans le laboratoire de Bunsen, à préparer directement les métaux alcalino-terreux par l'électrolyse de leurs chlorures fondus ; mais, dans ce cas, il est toujours très difficile d'obtenir le métal en fragments cohérents et de le

séparer de la masse liquide. En effet, par suite de leur faible densité, ils montent rapidement à la surface avant même d'être réunis en globules un peu gros et brûlent si rapidement qu'il est presque impossible de les recueillir.

Pour obvier à cet inconvénient, Mathiessen a employé les trois procédés suivants : *a*) dans le premier, qui ne permet que d'obtenir un métal impur ou plus exactement un alliage de celui-ci, on emploie comme électrode négative un fil de platine ; le métal alcalino-terreux s'allie avec un peu de platine et, de cette façon, prend une densité suffisante pour pouvoir tomber au fond du sel fondu, où il est facile de le recueillir, après refroidissement, sous forme de grains de grosseur moyenne ; *b*) dans le second procédé, on fond ensemble deux chlorures, de manière à former un chlorure double très fusible, qui entraîne la séparation facile des métaux volatils tels que le sodium et le potassium, mais qui permet de recueillir autour du pôle négatif une croûte solidifiée à la surface de laquelle les grains métalliques formés peuvent être isolés ; *c*) dans le troisième procédé, on opère la séparation des éléments au moyen d'un pôle constitué par un fil de fer terminé en pointe, qui permet d'extraire le métal flottant à la surface du bain et de le recueillir par adhésion, à la pointe du fil de fer. Le chlorure de calcium formant autour du métal une sorte de vernis, celui-ci est toujours suffisamment protégé contre l'action oxydante de l'air pour qu'il soit possible de le recueillir en petits globules de taille moyenne.

Procédés de Moissan. — Moissan a obtenu du calcium métallique par électrolyse au moyen des sels de ce métal en fusion, en opérant à une température suffisamment élevée sur l'iodure de calcium en fusion, sur le chlorure de calcium et sur un mélange de fluorure et de chlorure.

1° *Electrolyse de l'iodure de calcium en fusion.* — On peut préparer le calcium en cristaux ou en petits globules fondus par l'électrolyse au rouge sombre de l'iodure de calcium fondu, ce sel conduisant très bien le courant électrique. L'électrode négative est constituée par du nickel pur, et l'électrode positive par un

cylindre de graphite : ce dernier est placé dans l'axe d'un vase poreux. On maintient le liquide à une température suffisante par le passage même du courant, ce qui permet d'éliminer rapidement la vapeur d'iode résultant de la dissociation du sel. On obtient dans ces conditions un métal blanc fondu ou cristallisé contenant une forte proportion de calcium.

2° *Electrolyse du chlorure de calcium.* — On place dans un creuset de graphite servant d'anode une certaine quantité de chlorure de calcium que l'on fond au moyen d'un petit arc électrique; une tige de graphite verticale sert de cathode. Par des additions successives de chlorure de calcium solide, on emplit bientôt le creuset, puis, après ce premier phénomène de fusion produit par l'arc, on laisse l'électrolyse du chlorure s'effectuer, au moyen d'un courant de 10 à 15 ampères sous 120 volts environ.

Il se forme dans ce cas une croûte solide à la partie supérieure du bain, ce qui permet d'opérer à l'abri du contact de l'air; il se dégage du chlore en abondance et du calcium est mis en liberté. Mais la résistance électrique du bain change avec rapidité et la formation probable d'un sous-chlorure fait varier également les conditions de l'électrolyse. Après une heure de marche, on arrête l'expérience et l'on brise le creuset. A l'intérieur de celui-ci, se trouve une masse à cassure cristalline : la partie centrale projetée dans l'eau s'y dissout facilement en donnant un mélange gazeux formé d'acétylène et d'hydrogène, ce dernier gaz étant parfaitement pur.

Il s'est donc produit, dans cette électrolyse, du *calcium* métallique et une très faible quantité de carbure provenant de l'attaque des électrodes; le mélange gazeux ne contenait que de 11,5 à 14, 6 p. 100 de gaz acétylène.

3° *Electrolyse d'un mélange de fluorure et de chlorure de calcium.* — Si au chlorure de calcium précédent on ajoute une certaine quantité de fluorure de calcium, on obtient un bain beaucoup plus fluide, qui conduit le courant avec une très grande régularité, la proportion de fluorine étant de 20 p. 100 dans le mélange des deux sels. Après l'expérience, la partie qui est en contact avec l'électrode de charbon est lamellaire et jaunâtre et l'on y distingue à

la loupe de petits cristaux brillants de calcium; au contact de l'eau, le produit obtenu donne, suivant la marche de l'opération, de 2,3 à 6,7 p. 100 d'acétylène.

M. Moissan a transformé cette expérience en la rendant apte à la préparation du carbure de calcium : si l'on ajoute au liquide très fluide produit par la fusion de ce mélange de fluorure et de chlorure de calcium, une certaine quantité de coke de pétrole en poudre grossière, l'électrolyse se produit tout aussi bien, mais la teneur en carbure augmente notablement ; autour de l'électrode, il se forme une masse lamellaire donnant au contact de l'eau de l'hydrogène contenant de 35,9 à 59 p. 100 de gaz acétylène. En reprenant quelques centimètres cubes de cette matière par l'alcool absolu, M. Moissan a pu isoler des cristaux très nets de calcium décomposant instantanément l'eau froide.

Procédé Bullier. — En vue de la préparation du carbure de calcium « par l'action électrolytique d'un courant sur un bain en fusion contenant un chlorure ou un sel haloïde du métal dont on veut obtenir le carbure », Bullier a effectué quelques recherches qui l'ont amené à préparer le calcium métallique.

En prenant, par exemple, 150 grammes de chlorure de calcium, 15 grammes de chaux et 8 grammes de coke de pétrole en poudre fine et en électrolysant ce mélange pendant 2 heures 30 minutes avec un courant de 15 ampères sous 110 volts, on obtient une masse qui, une fois solidifiée, présente à sa partie inférieure une substance ne donnant que de l'hydrogène au contact de l'eau. Cette expérience, répétée plusieurs fois, conduit toujours à des résultats comparables.

Il se produit donc, de cette façon, outre une très faible quantité de carbure de calcium, une forte proportion du métal alcalino-terreux lui-même s'accusant par le dégagement d'hydrogène en présence de l'eau.

La préparation du calcium a en outre été effectuée par Moissan et MM. Gin et Leleux en dissociant, à la haute température du four électrique, le carbure de calcium résultant de la réaction de la chaux ou du calcaire sur le charbon. A un certain moment, le composé formé est décomposé : le carbone reste seul dans le

creuset sous forme de graphite et le calcium, métal distillant avec facilité, peut être condensé par un procédé spécial.

Procédés Borchers. — M. Borchers est parvenu, dans ces dernières années, à réaliser un appareil pour la préparation des métaux alcalino-terreux avec un assez bon rendement. L'électrolyseur qui sert dans ce but se compose (fig. 212) d'un creuset en fer T dans lequel on a pratiqué une section refermée par une tôle en U. Les cathodes K sont disposées au-dessous de cette tôle et ont des dimensions calculées d'avance, l'appareil étant construit en vue d'obtenir une densité de courant d'environ 1 ampère par millimètre carré. L'anode est constituée par un gros cylindre A en charbon, placé verticalement à la partie supérieure de l'appareil et plongeant dans le liquide à électrolyser.

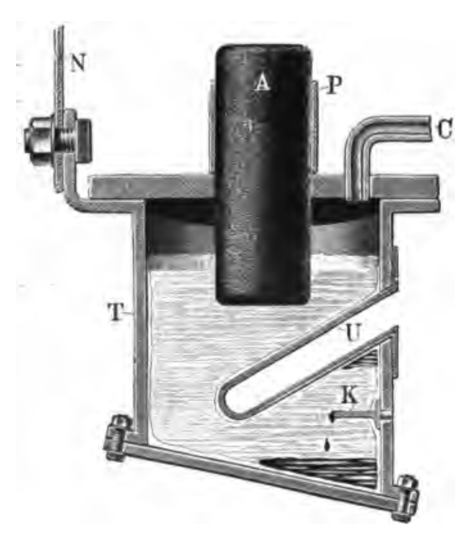


Fig. 212. — Appareil de Borchers pour la préparation électrolytique des métaux alcalino-terreux.

Au commencement de l'opération, le creuset est chargé de chlorure de calcium déjà fondu; on fait ensuite passer le courant en plongeant le cylindre de charbon dans l'électrolyte et la chaleur développée est suffisante pour entretenir la fusion. Les parois extérieures de l'électrolyseur sont maintenues froides à l'aide d'une réfrigération convenable, de sorte que la croûte solide qui se forme intérieurement au contact du fer l'isole complètement de la masse fondue.

Le métal qui se sépare de la cathode est, suivant la densité de l'électrolyte, entraîné vers le fond du creuset ou se réunit au-dessous de la cloison en tôle. Les gaz provenant de la réaction s'échappent par un tube C placé à la partie supérieure de l'appareil.

Malgré cette disposition perfectionnée, des pertes assez considé-

rables ne peuvent être évitées, parce que la grande densité du courant maintient le bain dans un tel état d'agitation que des globules de métal sont entraînés dans toutes les directions et viennent brûler à la surface.

Borchers propose d'obtenir beaucoup plus simplement et plus sûrement le calcium en petits globules fondus en procédant de la façon suivante : dans un petit creuset de porcelaine chauffé au moyen de charbon ou d'une lampe à alcool, on fait passer le courant à travers un mélange comprenant du chlorure de calcium et du chlorure de sodium et préparé d'avance. Le courant part d'un pôle en charbon aussi gros que possible et, avant d'avoir traversé le bain fondu, se rend à un fil de clavecin de 40 centimètres de longueur communiquant avec le pôle négatif par un fil plus gros arrivant jusqu'à la surface du liquide. On laisse se former autour du fil une petite croûte superficielle et l'on retire le fil de temps en temps, toutes les trois minutes environ, puis l'on fait tomber la croûte et le métal dans un mortier qui permet d'effectuer ensuite plus facilement l'isolement du métal.

Des expériences très récentes de Borchers et Stœkem permettent d'espérer que prochainement, le calcium pourra être obtenu à un prix de revient très faible, l'électrolyse permettant de le préparer avec un bon rendement par la méthode utilisée à l'heure actuelle pour l'extraction de l'aluminium de la bauxite. Mais la préparation du calcium serait encore plus simple : elle consiste en une électrolyse du chlorure de calcium, lequel entre en fusion à une température voisine de 800°, mais en utilisant une pratique d'expérience spéciale : la seule difficulté réside, paraît-il, dans le choix des électrodes.

Procédé Suther et Redlich. — D'après M. Ratheneau, ce nouveau procédé de fabrication électrolytique du calcium, qui a été appliqué dans les laboratoires d'électrochimie de la « Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft » par deux chimistes de cette Société, MM. Suther et Redlich, diffère des procédés antérieurs par l'emploi d'une cathode de forme spéciale consistant en une baguette de graphite sur laquelle vient se déposer le métal. La baguette ne fait que toucher la surface de l'électrolyte à l'état de fusion et

lorsqu'un bouton de calcium métallique s'est formé sur son extrémité, il est soumis à un mouvement ascendant vertical qui l'élève sans lui faire perdre contact avec la masse de sels de calcium en fusion dans le bain. On s'arrange de manière à pouvoir renouveler ce mouvement vertical à des intervalles de temps égaux qui varient avec la puissance du contact et avec la rapidité de la séparation du métal se portant sur la cathode.

Le calcium ainsi produit est recueilli en une baguette de forme irrégulière, paraissant consister principalement dans des boutons de métal fondus ensemble ; ces boutons possèdent une couleur gris foncé et ils sont gras au toucher comme le graphite et le minerai de molybdène. On peut les prendre sans danger avec la main, pourvu qu'on ait les doigts exempts de toute trace d'humidité ; mais si on a les mains humides ou mouillées, il se produit une action chimique entre le métal et l'eau, avec émission de chaleur comme cela a lieu avec les métaux alcalins.

Alliages de calcium. — Les alliages de calcium sont connus en petit nombre depuis assez longtemps, mais l'avenir qui paraît être réservé à la fabrication en grand des alliages de calcium et de métaux tels que le plomb, le cuivre et l'argent, nous autorise à en dire quelques mots sans sortir de notre sujet:

Dès 1859, Caron a signalé un alliage de plomb et de calcium, obtenu en réduisant le chlorure de calcium par le sodium en présence du plomb. Beaucoup plus tard, en 1899, Moissan a constaté que le calcium cristallisé s'unit facilement au plomb au-dessus du point de fusion de ce métal. En 1905, M. Setlik a repris les mêmes expériences avec le calcium de Bitterfeld et, en 1906, M. Norman-Pring, en réduisant l'oxyde de plomb par le carbure de calcium, a obtenu un alliage contenant 2,6 p. 100 de calcium. Tout récemment, M. Hackspill a indiqué une méthode de préparation des alliages de calcium avec les trois métaux que nous allons signaler.

1° *Alliages de calcium et d'argent.* — Si l'on chauffe, dans un tube de porcelaine vide d'air, une nacelle de fer contenant des proportions variables de chlorure d'argent et de tournure de cal-

cium, on obtient des alliages dont la teneur en calcium peut aller jusqu'à 45 p. 100; elle est soumise à la réaction chimique suivante :

$$2ClAg + nCa = Cl^2Ca + (n - 1)\ Ca + 2Ag.$$

Le tube de porcelaine, relié par une extrémité à une trompe à mercure, était fermé de l'autre côté par un morceau de verre plan fixé au mastic Goloz, ce qui permettait de suivre l'opération. La réaction se manifestait dès que la nacelle était au rouge sombre et l'on arrivait à la chauffe peu après; les résultats obtenus par ce procédé sont consignés dans le tableau ci-dessous :

ClAg	Ca	ALLIAGE
7 grammes.	2 grammes.	6,3 p. 100 de Ca
7 —	3 —	13,3 —
7 —	5 —	44,9 —
7 —	10 —	peu homogène.

Les deux premiers alliages étaient doués d'une grande homogénéité et recouverts d'une couche de chlorure de calcium ; celui à 44,9 p. 100 était spongieux; le dernier était formé de globules de calcium et d'alliage riche en calcium séparés par du chlorure.

Ayant pensé que cette couche protectrice de chlorure de calcium qui recouvrait les alliages à faible teneur pourrait permettre de les préparer en plus grande quantité dans un creuset, M. Hackspill a opéré de nouveau dans un récipient de fer brasqué à la magnésie et fermé par un couvercle à vis. Un mélange de 75 grammes de chlorure d'argent fondu et de 40 grammes de calcium en tournure permit d'obtenir, sous une couche épaisse de chlorure, un culot très cassant qui se détachait au ciseau; il contenait 16 p. 100 de calcium et 83,2 p. 100 d'argent.

Les alliages d'argent et de calcium, même celui à 6,3 p. 100, ont un aspect très différent de celui du métal argent ; ils possèdent une teinte grise et leur cassure est nettement cristalline ; on peut facilement les pulvériser. Chauffés à l'air, ils s'oxydent rapidement même avant la fusion et après quelque temps d'expérience, tout

le calcium transformé en chaux vient flotter à la surface de l'argent. Tous ces alliages sont attaqués par l'eau à froid ; l'alliage à 44,9 p. 100 de calcium est attaqué lentement par l'alcool à 95 p. 100, à la température d'ébullition de ce dernier ; après quatre heures, le résidu noir pulvérulent que l'on obtient dans ces conditions renferme encore 18 p. 100 de calcium, et après huit heures, environ 12,3 p. 100.

2° *Alliage de calcium et de cuivre.* — En réduisant le chlorure de cuivre par le calcium, on peut préparer un alliage homogène contenant 18 p. 100 du métal alcalino-terreux; la réaction qui donne lieu à cette formation est comparable à la précédente et l'on opère exactement comme pour la réduction du chlorure d'argent. En prenant 100 grammes de chlorure pulvérisé et 40 grammes de calcium en tournure, on obtient un culot de couleur jaune orangé et très cassant.

Les propriétés de cet alliage sont absolument comparables à celles de l'alliage d'argent. M. Setlick estime qu'il pourrait être utilisé avantageusement dans la purification du cuivre, tout au moins quand on arrivera à préparer cet alliage sans trace de silicium.

3° *Alliages de calcium et de plomb.* — On peut préparer facilement des alliages de calcium et de plomb en faisant réagir, comme dans les expériences précédentes, 100 grammes de chlorure de plomb sur 40 grammes de tournure de calcium : on obtient un culot d'une trentaine de grammes contenant 21 p. 100 de calcium. Le rendement est donc très faible, même si l'on a soin d'ajouter au mélange du chlorure de calcium fondu, ce qui augmente la couche protectrice.

Le meilleur résultat reste donc jusqu'à présent à l'électrolyse avec une cathode de plomb fondu. On peut ainsi obtenir des alliages très riches en calcium, principalement si l'on tient compte des indications de Ratheneau sur l'électrolyse d'un mélange de chlorure et de fluorure de calcium.

Les alliages de plomb et de calcium préparés par M. Hackspill possèdent une dureté supérieure à celle du plomb et ils sont moins malléables que ce dernier; leur coupure est brillante, mais

elle se ternit rapidement au contact de l'air. Si on les chauffe à l'air, le calcium s'oxyde le premier en donnant de la chaux et de l'azoture de calcium qui protègent partiellement le plomb contre l'oxydation. L'eau les attaque lentement à la température ordinaire, mais beaucoup plus vite à l'ébullition en donnant de la chaux et du plomb pulvérisé. L'acide nitrique les attaque rapidement en donnant des sels correspondants ; les acides sulfurique et chlorhydrique agissent plus lentement à cause de l'insolubilité des sels de plomb qui prennent ainsi naissance.

Si l'on cherche à augmenter la teneur en calcium de l'alliage à 21 p. 100 en le chauffant dans le vide de façon à distiller l'excès de plomb, on remarque que la composition de cet alliage pendant la durée de la chauffe est soumise à très peu de variations, ce qui laisse à penser qu'on se trouve en présence d'un corps défini : il correspondrait à la formule Pb^3Ca^2. Son poids de fusion est de 775° et sa densité, prise à 19° dans l'alcool absolu, est de 7,6 ; il contient environ 12 p. 100 de calcium et 88 p. 100 de plomb.

Propriétés et applications industrielles du calcium : l'hydrolithe. — Le calcium électrolytique, plus maniable que le sodium et d'ailleurs moins violent dans ses réactions, nous apparaît comme spécialement propre aux applications métallurgiques qui ont besoin de substances réductrices pour épurer certains bains métalliques au moment de la coulée.

Ce métal, tel qu'on le trouve dans le commerce sous forme de petits bâtonnets, titre de 96 à 98 p. 100 de calcium pur; sa densité est comprise entre 1,60 et 1,85, c'est-à-dire qu'il est presque deux fois plus léger que l'aluminium dont la densité est de 2,7 environ ; il s'altère lentement à l'air sec, mais très rapidement à l'air saturée d'humidité. Il brûle avec une flamme blanche très brillante et peut former avec quelques métalloïdes des composés intéressants. Sa dureté est supérieure à celle du sodium, du plomb ou de l'étain, comparable à celle de l'aluminium, mais légèrement inférieure à celle du zinc et du magnésium. Sa résistance de rupture à la traction est de 0,610 kg. par millimètre carré.

Avec l'ammoniaque AzH^3, il forme un solide répondant à la composition $Ca(AzH^3)^4$, de couleur mordorée et dont Moissan a étudié

le mode de formation et les principales propriétés. Mais ses combinaisons les plus intéressantes sont celles qu'il produit avec l'hydrogène et avec l'azote : l'hydrure et l'azoture de calcium, en effet, méritent une mention, à cause de leurs propriétés et des emplois industriels qui semblent leur être réservés dans l'avenir de la métallurgie.

Le calcium métallique divisé, ainsi que cela a été démontré par Moissan, absorbe à chaud une molécule d'hydrogène pour donner un hydrure répondant à la formule CaH^{12}. Cet hydrure, sous l'action de l'eau à la température ordinaire, se décompose d'une façon analogue au carbure de calcium, suivant l'équation chimique suivante :

$$CaH^2 + H^2O = CaO^2H^2 + 4H.$$

D'après cette formule, 1 kilogramme d'hydrure de calcium pur dégage 1143 litres d'hydrogène, mesurés à la température de 20°.

Pour fabriquer industriellement ce nouvean produit, on chauffe le calcium métallique dans des cornues horizontales, maintenues à une haute température ; dans ces cornues circule un courant d'hydrogène gazeux que le calcium absorbe peu à peu. Après quelques heures de chauffage, tout le calcium est transformé en hydrure.

L'hydrure de calcium se présente sous forme de fragments irréguliers poreux, blancs ou gris, ayant une dureté considérable. Il est insoluble dans les dissolvants ordinaires, mais est instantanément décomposé par l'eau froide, de même que les carbures alcalins et alcalino-terreux. Il contient environ 90 p. 100 de produit pur, le résidu étant formé en majeure partie d'azoture et d'oxyde ; dans ces conditions, 1 kilogramme d'hydrure de calcium dégage, sous la simple action de l'eau, environ un mètre cube d'hydrogène pur.

On voit de suite combien cette remarque a d'importance au point de vue de l'aéronautique, la force ascensionnelle d'un mètre cube d'hydrogène étant d'environ 1200 grammes : c'est ainsi que sous le nom d' « hydrolithe », c'est-à-dire pierre engendrant de l'hydrogène, il a déjà été utilisé dans le gonflement des ballons. D'une façon générale, il permettra de diminuer le poids du transport de l'hydrogène, car il ne faut pas oublier que l'em-

magasinage du gaz comprimé à 150 kilogrammes par centimètre carré dans les bouteilles d'acier, tel qu'il se pratique actuellement, correspond à un poids à transporter de 10 kilogrammes par mètre cube.

La propriété du calcium d'être avide d'azote pourrait aussi être diversement appliquée à la pratique ; on pourrait, par exemple, s'en servir pour effectuer un vide parfait dans les lampes électriques à incandescence ou dans les ampoules productrices de rayons X, de même que pour épurer complètement les gaz occlus dans un bain de fonte ou d'acier en fusion.

On a reconnu récemment l'influence nuisible qu'exerce la présence de l'azote sur les constantes mécaniques des fers et des aciers; le titane, qui a également la propriété de se combiner à l'azote pour donner naissance à un azoture, a jusqu'ici été le seul corps utilisé dans ce but; mais l'élimination de l'azote par ce métal n'a pu être obtenue d'une façon satisfaisante. Le calcium, au contraire, donne des résultats beaucoup plus intéressants.

Le calcium étant un des métaux les plus répandus dans la nature à l'état de multiples combinaisons, on peut espérer que sous peu l'on arrivera à produire électrolytiquement le métal pur en grande quantité : ses emplois industriels sont tout indiqués par ce qui précède.

Dans les réactions du domaine de la chimie organique, il pourra être de même mis à profit par les usines chimiques qui ont besoin de matériaux ayant un grand pouvoir de réduction. Dans la métallurgie du fer, outre son emploi pour la fixation de l'azote, on pourra avantageusement le substituer à l'aluminium, utilisé depuis longtemps pour la fixation du phosphore et du soufre et pour la réduction. Or, certains métallurgistes affirment que l'on atteindra bien plus parfaitement le résultat en vue avec une petite quantité de calcium et que l'addition de ce dernier corps, contrairement à ce qui se passe lorsqu'on ajoute de l'aluminium au bain fondu, ne réduira en rien les propriétés mécaniques du fer.

Baryum. — Recherches de Maquenne, de Borchers et de Limb. — C'est à Scheele que l'on doit d'avoir signalé le premier l'existence du baryum, en 1774. Il existe dans la nature à l'état de

carbonate et de sulfate principalement. Davy a isolé quelques traces de ce métal par l'électrolyse de l'oxyde de baryum ou baryte et Bunsen de même que Mathiessen ont cru obtenir ce métal par l'électrolyse du chlorure de baryum fondu.

Beaucoup plus récemment, M. Maquenne, après avoir obtenu l'amalgame de baryum par électrolyse en assez grande quantité, a essayé d'en séparer le métal en distillant l'amalgame dans le vide au rouge vif, mais dans cette expérience et d'après Maquenne lui-même, on voit l'amalgame décrépiter sans fondre et se résoudre en une matière pulvérulente qui se répand dans toutes les parties de l'appareil : il semble cependant qu'il se produise ainsi une séparation complète de mercure. On ne saurait, malgré cela, fonder sur cette méthode une préparation pratique du baryum, d'autant moins que le métal paraît être infusible à la plus haute température capable d'être supportée par le tube de porcelaine lorsqu'on y fait le vide.

D'après M. Guntz, les résultats obtenus ne dépendent que de la manière de chauffer le tube, étant donné qu'on peut assez facilement retirer le baryum de son amalgame si l'on sait observer certaines précautions.

Le procédé de Borchers pour obtenir le baryum ne diffère pas sensiblement de celui qui a été indiqué à propos de calcium ; il utilise un électrolyseur qui permet d'obtenir un métal suffisamment pur pour être l'objet d'une étude de ses propriétés.

Les recherches de Limb sur l'électrolyse du chlorure de baryum pur ou mélangé de chlorure de sodium ont été effectuées dans l'intention d'en extraire le baryum métallique. Pour cela, on se sert d'un creuset de grès de 500 à 600 centimètres cubes de capacité, l'anode étant constituée par un charbon plat de 5 centimètres de largeur plongé dans l'électrolyte jusqu'à une profondeur de 8 centimètres et la cathode par une plaque de fer forgé; cette dernière était entourée, dans le sel fondu, et à l'extérieur, d'un long vase poreux, dont le fond avait été supprimé. Parfois, on employait comme cathode un charbon semblable au premier, mais dans tous les cas, la cathode plongeait de 10 centimètres dans le liquide fondu.

En utilisant comme source d'énergie électrique une petite

dynamo capable de fournir au début une intensité de 30 ampères sous un voltage de 10 volts environ, on remarque, après quelques minutes d'expérience, que le courant baisse rapidement pour descendre jusqu'à 2 ou 3 ampères ; il se formait donc par électrolyse, suivant M. Limb, un dépôt infusible très résistant; en agitant fortement la cathode, sans la retirer, le courant reprenait sa valeur première et ainsi de suite.

Si l'on continue cette manœuvre pendant deux heures environ et si l'on casse ensuite le creuset une fois qu'il a été suffisamment refroidi, on ne peut malheureusement jamais constater la moindre quantité de métal sur la cathode en fer ou en charbon.

En remplaçant le sel barytique pur par un mélange à parties égales, avec du chlorure de sodium, dans l'espoir d'avoir plus de fusibilité et d'empêcher peut-être une action secondaire, et en recommençant l'expérience comme précédemment, on remarque que, pendant le passage du courant, le chlore se dégage abondamment, en produisant une sorte d'ébullition autour de l'anode. Mais, même dans ce cas, on ne peut obtenir le métal; une *seule* fois pourtant, M. Limb a pu constater une petite bulle d'hydrogène inflammable, en jetant dans l'eau quelques fragments de cathode.

On doit admettre que le résultat négatif de ces recherches provient de la formation d'un sous-chlorure de baryum, ou bien de sodium, et peut-être aussi d'une combinaison ; l'analyse effectuée sur les produits de différentes opérations est du reste en complet accord avec cette manière de voir.

Méthode de Guntz : préparation du baryum pur au moyen de l'amalgame de baryum. — En décomposant l'amalgame de baryum dans des conditions bien déterminées, M. Guntz est parvenu à préparer du baryum doué d'une très grande pureté et à en étudier les différents caractères.

Pour cela, on commence par préparer un amalgame de baryum à 10 p. 100 en concentrant celui que l'on obtient facilement à 3 p. 100 par l'électrolyse d'une solution concentrée de son chlorure Cl^2Ba, l'électrode négative étant constituée par du mercure. La concentration s'effectue avec facilité dans une cornue en fonte fermée par un couvercle boulonné; sa partie supérieure est

refroidie pour produire la condensation des vapeurs de mercure qui coulent le long de la paroi et vont se réunir dans une gouttière creusée dans la fonte pour aboutir finalement à un tube en fer par lequel le mercure s'écoule dans un flacon.

On agit de préférence dans un vide partiel d'hydrogène et l'on a soin de ne distiller que la quantité de mercure excédant l'amalgame à 10 p. 100. On ne doit pas chercher à obtenir une concentration supérieure à 12 p. 100 de baryum, car sans cela, on n'obtient qu'un produit très oxydable et peu maniable à cause de sa grande porosité. Au contraire, l'amalgame à 10 p. 100 obtenu dans ces conditions est constitué par une masse métallique dure et cassante, facile à retirer au ciseau de la cornue en fonte qui le contient au moment de sa formation.

On concentre cet amalgame une deuxième fois en le plaçant dans une grande nacelle de fer, capable de contenir 5 à 600 grammes de matière et l'on chauffe le tout progressivement dans un tube de porcelaine légèrement incliné où l'on a fait le vide à la trompe à mercure d'une façon continue, car vers 600°, il se produit un dégagement d'hydrogène absorbé pendant la distillation. En avant de la nacelle, on a soin de placer une spirale de nickel s'appuyant exactement sur les parois du tube de porcelaine : le mercure se condense alors entre les spires et ne coule plus sur la nacelle ; de cette manière, il ne se produit pas de projection de matière.

Avec un appareil de chauffage électrique, on élève la température très lentement et progressivement ; il faut mettre environ quatre heures pour arriver au rouge sombre. Les morceaux d'amalgame perdent d'abord du mercure sans fondre, puis ils se liquéfient à une température comprise entre 900 et 950°. Le courant est alors brusquement interrompu pour éviter une ébullition tumultueuse du produit, puis on incline lentement le tube de porcelaine jusqu'à ce que le liquide affleure au bord de la nacelle en fer. Par refroidissement, il se forme dans la nacelle un amalgame cristallisé à larges facettes, ressemblant assez à du spiegel et contenant de 60 à 80 p. 100 de baryum, suivant que l'on a chauffé plus ou moins vite et que la température élevée a été plus ou moins longtemps maintenue.

Pour arriver à préparer le baryum pur au moyen de cet amal-

game riche, on place celui-ci dans une nacelle en fer pouvant en contenir 100 grammes et on chauffe cette dernière dans un tube de porcelaine garni intérieurement d'une tôle cylindrique de nickel de 0,2 mm. d'épaisseur. On chauffe d'abord pendant deux heures à 900° dans le vide d'une bonne trompe à mercure, en prenant la précaution de refroidir convenablement les extrémités du tube de porcelaine. A cette température, la plus grande partie du mercure disparaît et le baryum ne se volatilise pas sensiblement ; on porte alors le tube à 950° et l'on maintient cette température pendant une heure. Le baryum se volatilise déjà notablement, mais le produit restant ne contient que des traces de mercure.

On laisse ensuite refroidir la nacelle après l'avoir inclinée pour rassembler le métal en un point fixe, et ce résultat obtenu, on laisse rentrer dans l'appareil de l'acide carbonique sec, on casse le tube et l'on retire finalement avec une lame métallique et un marteau les copeaux du métal obtenu.

Il est à remarquer que le baryum préparé de cette façon est très altérable à l'air ; avec l'eau, il donne une solution très limpide avec dégagement d'hydrogène et, lorsqu'il renferme une notable quantité de mercure et de fer, il donne à la solution une teinte noirâtre.

Une analyse de M. Guntz effectuée sur le baryum ainsi préparé a donné les résultats suivants :

PRODUITS DE L'ANALYSE	EN POIDS
Baryum dosé sur 2 essais à l'état de sulfate.	98,35 p. 100
Mercure dosé à l'état de sulfure HgS	0,83. —
Fer dosé à l'état de sesquioxyde.	0,40 —
Résidu insoluble de $SiO^2 + Fe^2O^3$.	0,05 —
Traces de carbone, d'oxygène et d'azote.	»
Total	99,63 p. 100

On peut donc considérer le produit préparé par ce chimiste comme du baryum pur, la dernière trace de mercure et de fer étant presque impossible à faire disparaître du métal.

Propriétés physiques et chimiques du baryum. — Le baryum obtenu par M. Guntz est un métal blanc, ayant la couleur de l'étain lorsqu'il est fraîchement coupé, mais il devient gris puis noirâtre à l'air en absorbant l'azote. Lorsqu'il est en poudre, condensé sur les parois du tube où on l'a préparé, il prend souvent feu au contact de l'air, et presque toujours lorsqu'on essaye de le détacher avec un corps dur. Il est mou comme le plomb, mais il devient cassant dès qu'il renferme quelques centièmes de mercure ; il fond à une température voisine de 850° et il est déjà volatil à 950° ; dans le vide, il entre en ébullition vers 1150°.

A l'état fondu, le baryum attaque un grand nombre de métaux et s'allie assez facilement avec le nickel ; le fer est le métal qui l'altère le moins. Le benzène, le toluène, le pétrole bien secs sont sans action sur lui de même que l'anhydride carbonique exempt d'humidité ; par contre, l'alcool absolu le dissout assez facilement en produisant un dégagement d'hydrogène.

Un composé intéressant qu'il forme avec l'hydrogène lorsqu'il est chauffé dans un courant de ce gaz est l'hydrure de baryum, de formule HBa, dont Winckler avait déjà signalé la formation et qui se produit avec un grand dégagement de chaleur. Cet hydrure peut également prendre naissance lorsqu'on chauffe l'amalgame de baryum dans un courant d'hydrogène : on obtient alors de l'amalgame riche en baryum, surmonté d'une couche d'hydrure fondu. L'azote se combine de même facilement à ce métal pour donner un azoture défini N^2Ba^3 se présentant sous forme de poudre jaune, peu fusible et décomposable par l'eau.

L'action du baryum sur son chlorure est très intéressante ; en effet, si l'on chauffe lentement des quantités équivalentes de ces deux substances dans une nacelle en fer placée dans un tube de porcelaine où l'on a fait le vide, on obtient un sous-chlorure fondu qui confirme la théorie bien connue de la formation d'un sel analogue dans l'électrolyse du chlorure de baryum fondu.

Mais en répétant à ce sujet les expériences de Limb, M. Guntz a reconnu qu'on n'obtenait pas de composé défini dans les conditions indiquées par ce savant, car le sodium réagit en plus sur le fluorure de sodium pour donner une proportion variable de sous-fluorure de sodium de formule inconnue, ce qui fait que l'on

obtient un mélange de fluorure double de baryum et de sodium et de fluorure de sodium, le coefficient de Na pouvant être variable suivant la marche de l'opération.

Si l'on prend un excès de fluorure de sodium et des poids égaux de fluorure de baryum et de sodium sur lesquels on fait réagir le sodium, ce dernier se dissout entièrement pour donner un mélange dans lequel M. Limb pensait trouver du baryum libre, d'après la réaction :

$$BaF^2 + 2Na = Ba + 2NaF.$$

M. Guntz a pu également obtenir des composés répondant à peu près à la formule $4NaCl + Na^2Cl$ sans arriver à dépasser cette teneur en sodium : ce composé est transparent et ne contient pas visiblement de sodium. Il est de plus à remarquer que les sels doubles obtenus n'exercent aucune action sur le sodium à haute température.

Strontium. — Préparation et propriétés. — Le strontium existe dans la nature à l'état de carbonate et de sulfate de strontium principalement, sels tous deux insolubles dans l'eau.

MM. Guntz et Rœderer ont pu préparer ce métal pur en employant la méthode précédemment indiquée pour le baryum. On prépare d'abord de l'hydrure de strontium exempt de mercure par l'action de l'hydrogène à refus sur l'amalgame de strontium. Dans le vide de la trompe à mercure, à la température de 1000° environ, ce composé se dissocie et il est facile de condenser sur un tube en acier refroidi la vapeur de strontium.

Le métal obtenu dans ces conditions contient jusqu'à 99,43 p. 100 de strontium. Il se présente sous un aspect cristallisé blanc d'argent et se ternissant presque immédiatement au contact de l'air ; il entre en fusion vers 800° et se volatilise à une température plus élevée. L'acide carbonique sec est sans action sur lui à froid ; au rouge, il est absorbé avec formation de carbure et de strontiane suivant la réaction :

$$5Sr + 2CO^2 = C^2Sr + 4SrO.$$

L'éther de pétrole et le benzène secs ne l'altèrent pas, mais il

n'en est pas de même de l'alcool absolu : ce dernier le dissout facilement avec production d'hydrogène ; l'eau est également décomposée avec formation de strontiane dissoute.

La chaleur d'oxydation du strontium est intermédiaire entre celles du baryum et du calcium, comme le font prévoir les analogies chimiques de ces trois substances. Le strontium métallique et ses composés colorent la flamme en rouge : c'est pourquoi on utilise le nitrate de strontium en pyrotechnie.

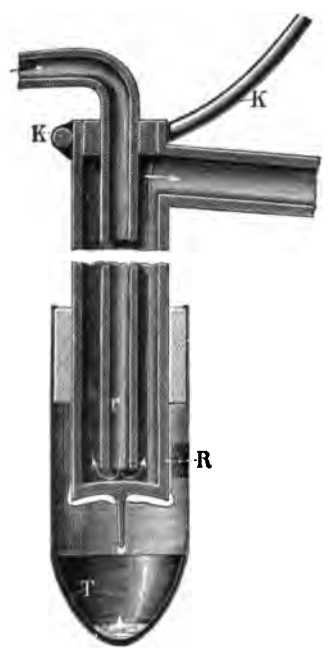


Fig. 213. — Appareil de Borchers pour la préparation du strontium.

Borchers a imaginé un appareil qui, d'après lui, se prêterait très bien à la préparation du strontium par électrolyse et qui se distingue des appareils similaires par une disposition spéciale donnée à la cathode.

Dans un large tube en fer R (fig. 213), avec fond bombé en dedans, on a placé un tube plus étroit *r*, descendant presque jusqu'au fond. Ce dernier sert à l'arrivée d'eau froide qui, après échauffement, s'écoule par un tube situé à la partie supérieure droite de l'appareil. Sur le milieu de la face extérieure du fond, on a fixé une pointe de fer dont les dimensions doivent être telles que le passage du courant la porte au rouge lorsqu'elle plonge dans le liquide fondu. Le tube R n'est immergé dans celui-ci que de quelques centimètres et si l'on a soin, au cours de l'opération, d'amener de l'eau par le tube *r*, le fond du tube se recouvre d'une couche solide de sel, tandis que l'action du courant ne se manifeste plus que sur la pointe mince. Le métal qui prend naissance en cet endroit tombe dans le creuset T isolé du tube R et suspendu au-dessus de son fond. Le fil de cuivre K, qui est soudé à la partie supérieure de R, permet d'établir la communication électrique avec la source fournissant le courant.

Sous la protection des parois du creuset, le métal qui s'écoule arrive rapidement sous une couche de liquide tranquille, dans laquelle il s'enfonce avec facilité pour se rassembler au fond du creuset T. Borchers indique qu'avec une intensité de 18 ampères environ sous 20 volts, on n'arrive qu'à produire 5 p. 100 du rendement théorique prévu, et encore la préparation du strontium à l'aide de ce procédé n'arrive-t-elle pas toujours au résultat désiré, une grande partie du métal obtenu se redissolvant souvent dans le liquide.

BIBLIOGRAPHIE

Préparation du sodium et du potassium (Davy, *Philosophical Transactions*, de 1808 et 1810).

Préparation du sodium (Brunner, *Schweigger's Journal*, t. 71, p. 201 et H. Sainte-Claire Deville, *Annales de Physique et de Chimie*, t. 43, p. 5, année 1852).

Appareil pour la préparation du sodium par électrolyse (Jablochkoff, *Dingler's Polytechnischer Journal*, t. 251, p. 422, année 1884).

Appareil Fischer pour la préparation du sodium (Wagner-Fischer's, *Jahresbericht*, p. 222, année 1886).

Fabrication du sodium par le procédé Rogers (Rogers, *Journal of the Franklin Institute*, t. 128, p. 486, année 1889).

Procédé Borchers pour la fabrication des métaux alcalins (Borchers, Alkalimetalle, *in Zeitschrift für angewandte Chemie*, année 1893).

Appareil Sinding-Larsen pour la préparation des amalgames alcalins (Sinding-Larsen, *Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie*, t. 1, p. 13, année 1894).

Les alliages de plomb-sodium et d'étain-sodium (Rogers, *Proceedings of the Wisconsin Natural History Society*, année 1889).

Electrolyse du chlorure de sodium ou sel marin au moyen d'une cathode de mercure (F. Oettel, *traduction Duchesne*, Baudry, Paris, 1897).

Préparation des alliages de sodium et de plomb ou d'étain (Vautin, *Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie*, t. 1, p. 139, année 1894).

Electrolyse d'un mélange de chlorure de potassium et de chlorure de calcium pour la préparation du potassium (Matthiessen, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 93, p. 277, année 1855).

Procédé pour la préparation du potassium par l'électrolyse de son cyanure (Linnemann, *Journal für praktische Chemie*, t. 73, p. 425, année 1848).

Fabrication électrolytique des métaux alcalins (*L'Industrie électrique*, 10 juin 1905, p. 256).

Procédé et dispositif pour extraire les métaux des minerais et autres matières

métallifères, par dissolution et électrolyse (*La Houille Blanche*, septembre 1906, p. 212).

Procédé de la « Acker process Co » pour la fabrication du plomb-sodium par électrolyse (P. Pierron, *la Houille Blanche*, juillet 1903, p. 194).

Procédé de la « Niagara electrochemical Co » pour la préparation du sodium métallique (P. Pierron, *la Houille Blanche*, juillet 1903, p. 194).

Electrolyse de divers sels dissous dans des composés organiques (E. -H. Palten, *l'Eclairage électrique*, 23 juillet 1904).

Electrolyse de l'hydrate de sodium (soude caustique) avec une cathode de mercure (*La Revue Scientifique*, 30 juillet 1898, p. 150).

Les amalgames alcalins obtenus par électrolyse (Hans Jahn, *Journal de Physique*, p. 526, année 1886).

Electrométallurgie des métaux alcalins (Brochet, *l'Electrochimie et l'Electrométallurgie à l'Exposition de 1900*, Dunod et Pinat, éditeurs, Paris, 1902).

Fabrication électrique du sodium (*L'Industrie électrochimique*, année 1904 et *l'Eclairage électrique*, 25 juin 1904).

Action du potassammonium sur le bromure de baryum (A. Joannis, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 8 mai 1905, p. 1243, t. 140).

Electrolyse des chlorures en vue de la préparation des métaux alcalins et principalement du sodium par le procédé Hulin (D. Korda, *Revue générale des Sciences pures et appliquées*, 15 novembre 1896, p. 920).

Fabrication électrochimique du sodium (J. Izart, *l'Industrie électrique*, 25 août 1906, p. 379).

Propriétés et préparation du potassium et du sodium (Troost, *Traité de Chimie générale*, p. 446 et 480, Masson, Paris, 1904)

Sur les amalgames de sodium et de potassium (Guntz et Férée, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 16 juillet 1900, p. 182, t. 131).

Les entreprises électrochimiques aux Etats-Unis : métaux alcalins (A. Giron, *l'Electricien*, 15 mars 1902, p. 170).

Etat actuel des industries électrochimiques : métaux alcalins et alcalino-terreux (J. Izart, *l'Industrie électrique*, 25 juillet 1904, p. 332).

Fabrication électrochimique du sodium (Borchers, *Traité d'Electrométallurgie*, p. 45, Paris, Baudry, 1896).

Production du sodium par électrolyse (Ph. Delahaye, *l'Electricien*, 5 avril 1902, p. 218).

Les grandes industries électrochimiques : description d'usines (*Rapport du Congrès de la Houille Blanche*, Grenoble, 1902).

Préparation électrique des alliages d'étain et des métaux alcalins, par le procédé Vautin (*L'Eclairage électrique*, 1895, t. 4, p. 27).

Procédé Fischer pour la préparation électrolytique du sodium (*L'Eclairage électrique*, 22 juin 1901).

Préparation du potassium et du sodium par le procédé Castner (*L'Eclairage électrique*, 1898, t. 1, p. 48).

Présence du sodium dans l'aluminium préparé par électrolyse (Moissan, *l'Eclairage électrique*, 1895, t. 5, p. 658).

Préparation de lithium (Bunsen, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 94, p. 107, année 1855).

Sur la préparation du lithium par électrolyse (Troost, *Comptes rendus de l'Aca-*

démie des Sciences, p. 921, t. 43, 1856 et *Annales de Physique et de Chimie*, t. 51, 1856, p. 112).

Préparation du lithium par l'électrolyse de son chlorure (Hiller, *Lehrbuch der Chemie*, Leipzig, 1863).

Sur la préparation du lithium par l'électrolyse d'un mélange à poids égaux de chlorure de lithium et de chlorure de potassium (Guntz, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 29 décembre 1893, t. 112, n° 26).

Préparation des métaux alcalino-terreux (Bunsen, *Poggendorff's Annalen*, t. 91, 1854, p. 619 et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. 82, p. 137).

Préparation des métaux purs des alcalis terreux par l'électrolyse de leurs chlorures fondus (Mathiessen, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 93, 1855, p. 277 et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 1855).

Le Calcium métallique (*L'Industrie électrique*, 25 mars 1904, p. 122 et *Journal de l'Electrolyse*, 1er avril 1904, p. 4).

Réduction des chlorures d'argent et de cuivre par le calcium (Hackspill, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 8 janvier 1906, p. 89, t. 112).

Préparation des alliages de cuivre et de calcium (Setlick, *Chemische Zeitschrift*, 1905, p. 218).

Sur l'électrolyse du chlorure de calcium (Moissan, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 16 mai 1904, p. 1194, t. 138 et *Journal de l'Electrolyse*, 1er juin 1904, p. 3).

Production électrolytique du calcium métallique (*Zeitschrift für Elektrotechnik*, 21 février 1904 et *l'Eclairage électrique*, 23 avril 1904, p. 48).

Recherches sur le calcium et ses composés (Moissan, *Annales de Physique et de Chimie*, 7e série, t. 18, 1899, p. 289).

Sur un nouveau mode de formation du carbure de calcium (Moissan, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 14 mars 1904, p. 661, t. 138).

Préparation et propriétés de l'hydrure de calcium (Moissan, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 1898, p. 29, t. 127).

Sur la préparation industrielle de l'hydrure de calcium (G. Jaubert, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 26 mars 1906, p. 788, t. 142).

Sur la préparation du calcium. — Communication faite par le Dr Ratheneau à la Société allemande Bunsen des sciences physiques et chimiques, le 13 mai 1904 (*Zeitschrift für Elektrochemie*, t. 10, p. 508, 22 juillet 1904 et *Journal de l'Electrolyse*, 15 novembre 1904, p. 3).

La fabrication du calcium (*L'Industrie électrique*, 25 juillet 1904, p. 332).

Obtention électrolytique du calcium métallique (*L'Electricien*, 2 avril 1904, p. 224).

Procédé chimique pour obtenir le calcium (Liès-Bodart et Gobin, *Annales de Physique et de Chimie*, 3e série, t. 54, p. 363).

Préparation du calcium à l'aide du sodium (Edvard Sonstadt, *Proceedings of the literary and philosophical Society of Manchester*, 1864, p. 243).

Préparation du calcium (Caron, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 50, p. 547).

Procédé pour la préparation du calcium (Winckler, *D. chem. G.*, t. 23, p. 44 et 120 et t. 24, p. 1966).

Préparation du calcium cristallisé (Moissan, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 20 juin 1898, p. 1753, t. 126).

Propriétés de l'hydrure de calcium ou hydrolithe (G. Izart, *l'Industrie électrique*, 10 juin 1906, p. 252).

Sur les alliages de plomb et de calcium (Hackspill, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 23 juillet 1906, p. 227, t. 143).

Usages du calcium électrolytique (J. Izart, *l'Industrie électrique*, 25 août 1906, p. 379).

Sur la chaleur de formation de 'quelques composés de calcium (A. Guntz et H. Bassett Junior, *Journal de Chimie-Physique*, t. 4, 1906).

Volatilité du calcium dans le vide (Kahlbaum, *Verhandlungen der naturforsheuden Gessell. in Basel*, 1902).

Dissolution du calcium dans l'eau pure (Moissan, *Annales de Physique et de Chimie*, 7e série, t. 18, p. 314, année 1899).

Préparation du baryum (Guntz, *Zeitschrift für Elektrochemie*, t. 9, p. 684, 20 août et *l'Eclairage électrique*, p. 40, 3 octobre 1903).

Sur la préparation du baryum (Edgar Stansfield, *Elektrochemist and Metallurgist*, t. 2, p. 31-34, mars 1902 et *l'Eclairage électrique*, 3 mai 1902, p. 54).

Sur la préparation du baryum (Guntz, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 25 novembre 1901, p. 872, t. 133 et *Rapport au 5e Congrès international de Chimie appliquée tenu à Berlin en* 1903, 10e section, vol. 4, p. 538).

Sur l'électrolyse du chlorure de baryum pur ou mélangé de chlorure de sodium (Limb, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 22 juin 1891, p. 1434, t. 112).

Préparation du strontium (Borchers, *Traité d'Electrométallurgie*, p. 91. Béranger, Paris, 1896).

Sur la préparation et les propriétés du strontium (Guntz et Rœderer, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 12 février 1906, p. 400, t. 142).

CHAPITRE VII

EXTRACTION DES MÉTAUX USUELS PAR ÉLECTROLYSE

Zinc. — Extraction électrochimique du zinc de ses minerais par l'électrolyse du sulfate de zinc : procédés Luckow, Létrange, Nahnsen, Siemens et Halske, Cassel et Kjellin. — Electrolyseur Stepanow. — Extraction électrochimique du zinc de ses minerais par l'électrolyse des chlorures : procédés du Bleiberg, Heinzerling, Lamotte-Doncet. — Extraction électrochimique du zinc en solutions alcalines : procédés Kiliani, Hœpfner, Rothmann. — Extraction électrochimique du zinc des cendres de pyrites zincifères et des minerais complexes. — Raffinage électrolytique du zinc. — Electrolyse du chlorure de zinc fondu : procédés Borchers, Swinburne et Ashcroft, Steinhart, Vogel et Fry. — Dépôts électrolytiques de zinc : procédés Cowper-Coles. Gabrau, Wagner, Paweck, Watt, Pearson et Sire, Heathfield et Rawson. — Préparation industrielle du plomb par électrolyse. — Réduction électrolytique des minerais de plomb : procédé Salom. — Raffinage électrolytique du plomb : procédés Keith, Betts, Tommasi, Borchers, Ladyguine. — Dépôts électrolytiques de plomb. — Etain. — Traitement électrolytique des déchets de fer-blanc : procédés Beatson, Bergsoe, Borchers, Smith. — Raffinage de l'étain. — Etain spongieux électrolytique. — Extraction directe de l'étain de ses minerais par électrolyse. — Fabrication électrolytique du fer : procédé Burgess et Hambuechen. — Antimoine. — Traitement électrolytique de la stibine : procédés Kopp, Siemens et Halske, Engelhardt, Borchers, Izart et Thomas. — Traitement électrolytique de l'antimoine brut aurifère. — Bibliographie.

Zinc. — Le zinc est un métal d'intérêt commercial considérable et dont la production comme la consommation s'accroissent chaque année. En 1901, la production était de 499 455 tonnes ; en 1902, de 536 670 tonnes et en 1903, de 562 325 tonnes. Il importe donc de trouver des procédés économiques permettant d'arriver à satisfaire les demandes ; les méthodes d'extraction électrolytique proposées sont nombreuses, mais il en est encore peu, à l'heure actuelle, qui soient capables de soutenir la lutte avec les procédés métallurgiques ordinaires. Disons donc tout d'abord quelques mots des procédés actuels : nous pourrons ensuite mieux les comparer aux méthodes électrolytiques récentes.

Le zinc se rencontre dans la nature à l'état de sulfure (blende)

ou de carbonate de zinc (smithsonite), souvent mêlé avec du silicate (calamine). Les minerais de zinc sont surtout abondants en Angleterre, dans la Haute-Silésie et en Belgique, entre Liège et Aix-la-Chapelle, en Grèce, en Espagne. On en rencontre aussi de petites quantités en France, principalement dans les départements du Lot et du Gard.

La méthode généralement employée pour extraire le zinc de ses minerais consiste à convertir d'abord ses minerais en oxyde de zinc. La blende, chauffée au contact de l'air, subit un grillage qui transforme son soufre en gaz sulfureux et son métal en oxyde. La calamine, fortement calcinée, abandonne de l'eau et de l'anhydride carbonique et se transforme pareillement en oxyde. Une fois préparé de cette façon, le minerai est mélangé avec son volume de houille sèche et soumis à l'action d'une haute température : l'oxyde de zinc est réduit et le métal distille en même temps que de l'oxyde de carbone se dégage, suivant la réaction :

$$ZnO + C = Zn + CO.$$

Dans les usines de la Vieille-Montagne, près de Liège, les cornues sont des cylindres de terre réfractaire fermés par une extrémité et ouverts à l'autre ; on en place quarante-huit dans chaque four et quatre fours adossés aboutissent à une même cheminée. A l'extrémité inférieure de ces cylindres, légèrement inclinés, on adapte un tuyau de fonte sur lequel on fixe une allonge en tôle pour condenser les vapeurs de zinc. Après une chauffe de deux heures environ, les allonges sont enlevées, et l'on fait écouler dans des poches de fer le zinc liquide provenant de la condensation des vapeurs dans le tube de fonte. L'allonge étant de nouveau remise à sa position primitive, on continue à chauffer en enlevant le zinc de deux heures en deux heures, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de vapeurs métalliques. A ce moment, on effectue un nouveau chargement du mélange d'oxyde et de charbon et l'on recommence une nouvelle opération : la marche du four est donc continue et très régulière.

Les procédés utilisés en Silésie et en Angleterre ne diffèrent du précédent que par quelques détails de construction, mais la méthode générale de réduction et de distillation reste la même,

quelles que soient les dispositions réciproques des différentes parties de l'appareil.

Ainsi obtenu, le zinc est loin d'être pur : il contient un grand nombre des substances qui l'accompagnaient dans le minerai et celles qui étaient dans le charbon servant à sa réduction. Les principaux corps étrangers qu'il contient sont le fer, le cuivre, le plomb, le calcium à l'état de traces, l'arsenic, le soufre et le charbon.

Pour le séparer de la plupart des métaux fixes et du charbon, on le soumet à une distillation effectuée en chauffant le zinc impur au blanc dans une cornue tubulée ; de cette façon, la vapeur de zinc sortant par le tube latéral s'y condense et le métal liquide s'écoule dans un récipient contenant de l'eau. Pour faire disparaître les faibles quantités de soufre, de phosphore, de cadmium et d'arsenic qu'il contient encore, on le fait fondre avec un peu de nitre, qui oxyde le soufre et le phosphore, tandis que l'arsenic est chassé au moyen de chlorure de zinc ou de magnésium que l'on projette dans le métal fondu. On le distille de nouveau en mettant de côté les premiers produits de la distillation qui contiennent le cadmium. On obtient du zinc tout à fait pur en réduisant par du charbon de sucre l'oxyde de zinc pur.

Ainsi préparé, le zinc est un métal d'un blanc bleuâtre et à texture cristalline. A la température ordinaire, il est cassant, mais il devient ductile et malléable entre 100° et 130°; on peut alors le laminer en feuilles minces; mais, au-dessus de 130°, il redevient cassant. A 200° il peut être pulvérisé dans un mortier. Le zinc pur fond à 433° et entre en ébullition vers 925°; sa densité est de 6,87 dans son état de cohésion ordinaire, mais elle s'élève à 7,2 par le martelage.

Au point de vue de ses propriétés chimiques, le zinc est inaltérable à la température ordinaire et à l'air sec; mais, au contact de l'air humide, il se recouvre d'une couche imperméable et très mince d'hydrocarbonate de zinc qui suffit à le préserver d'une altération plus profonde. Si on le chauffe à sa température d'ébullition, il s'enflamme et brûle avec une flamme très éclatante en donnant naissance à de l'oxyde de zinc qui se répand dans l'air en flocons de couleur blanche.

Lorsqu'il est pur, le zinc provoque la décomposition de l'eau à

une température supérieure à 100°; à froid, cette décomposition ne se produit que très lentement en présence des acides, parce que l'hydrogène produit au cours de la réaction adhère au métal et intercepte son contact avec le liquide. La décomposition facile et rapide de l'eau acidulée par le zinc ordinaire du commerce est due à la présence, dans ce dernier, de métaux étrangers sur lesquels les bulles d'hydrogène viennent se dégager.

La vapeur d'eau décomposée par le zinc fondu donne de l'oxyde de zinc cristallisé identique avec le minéral appelé *zincite*. Les dissolutions bouillantes de potasse ou de soude sont attaquées par le zinc avec dégagement d'hydrogène et formation d'oxyde qui s'unit à l'alcali suivant la réaction :

$$2KOH + Zn = ZnO^2K^2 + 2H.$$

Certains métaux moins oxydables que le zinc et, en particulier, le cuivre, le plomb, le mercure et l'argent sont précipités de leurs dissolutions par ce métal. On sait, en effet, que rien n'est plus facile que de décomposer de l'azotate de cuivre en plaçant dans une dissolution de ce sel une lame de zinc : cette dernière se recouvre rapidement de cuivre métallique tandis que la liqueur perd une partie de son métal, correspondant à celle qui a été déposée sur le zinc. L'arbre de Saturne en est un exemple encore plus frappant : si l'on plonge dans une dissolution très étendue d'acétate de plomb une lame de zinc fixée sur plusieurs fils de laiton destinés à former une sorte d'arbre, on voit le plomb métallique se déposer sur ces fils en lamelles brillantes, indiquant la décomposition du sel par le zinc métallique.

Considérations techniques sur l'extraction du zinc par voie électrochimique. — La difficulté que présente l'extraction du zinc de ses minerais ou de ses sels au moyen de l'électrolyse provient de ce que le zinc tend toujours à se déposer de ses solutions sous forme spongieuse et par conséquent inutilisable. Or, ce qu'il importe d'obtenir, industriellement parlant, c'est un métal pouvant être laminé et travaillé sans refonte préalable, d'autant plus que l'éponge de zinc s'oxyde très facilement.

D'après M. Brochet, si l'on veut avoir un bon dépôt de zinc, il

faut employer une grande densité de courant, sinon le dépôt est spongieux et il se produit à la cathode un fort dégagement d'hydrogène. La température exerce aussi une influence considérable sur la qualité de ce dépôt, et il en est de même de l'état d'acidité de la solution. Les oxydes qui prennent naissance par la décomposition de l'eau sont cause de la production de zinc spongieux. L'éponge de zinc obtenu électrolytiquement renferme toujours de l'oxyde de zinc ou un sel basique, car elle laisse un résidu lorsqu'on la dissout dans le mercure. On peut du reste s'en rendre compte par une méthode simple : si l'on électrolyse une solution de sulfate de zinc, on obtient un dépôt de zinc uni ; au contraire, si l'on additionne cette même solution d'une très faible quantité d'eau oxygénée (soit 0,01 p. 100) ou d'azotate de zinc (soit 0,1 p. 100), l'électrolyse donne lieu immédiatement à un dépôt spongieux, ce qui prouve que ce dernier est surtout provoqué par l'action des agents oxydants.

Il faut donc rechercher, pour obtenir de bons résultats, les cas où il sera possible d'opérer en solution acide, tout en évitant cependant un trop grand excès d'acide qui aurait l'inconvénient de donner un dégagement très abondant d'hydrogène à la cathode : dans ce cas encore, le dépôt aurait peu de cohésion par suite des bulles gazeuses emprisonnées. Pour arriver à des résultats intéressants, il faut donc se tenir dans un juste milieu et pour cela, surveiller attentivement la marche de l'opération.

Les premiers essais relatifs à l'extraction industrielle du zinc de ses minerais et de ses sels par voie électrolytique semblent dus à Luckow et à Létrange qui, il y a une trentaine d'années environ, obtinrent du zinc sous forme spongieuse, mais qui ne réussirent pas à préparer ce métal en masses fusibles et compactes. On est cependant arrivé, à la suite de longues expériences et de multiples recherches, à extraire en grand, à l'aide de l'électrolyse, du zinc compact pur, qui se laisse facilement refondre.

Suivant l'opinion de Siemens et Halske, la précipitation du zinc à l'état spongieux proviendrait uniquement de faibles quantités d'hydrogène déposées sur la cathode ou de traces d'hydrure de zinc de formule ZnH^2. Pour faire disparaître cet inconvénient, ils proposent d'absorber l'hydrogène par des halo-

gènes libres ou par des combinaisons d'halogènes qui, en s'unissant avec l'hydrogène, formeront les hydrures des halogènes de ces combinaisons. Ainsi, si la solution électrolytique est du sulfate de zinc, on peut utiliser dans ce but une solution faible de chlore, de brome ou d'iode, ou encore une solution faible d'acide hypochloreux ou hypobromeux libres.

On peut de même se servir de produits de substitution chlorés ou bromés, solubles dans l'eau, des substances organiques, qui cèdent à l'hydrogène naissant leur chlore ou leur brome en se réduisant en combinaisons inférieures, telles, par exemple, que les chlorhydrines solubles dans l'eau de la glycérine ou d'autres glycols. Un excès de chlore dans la solution de sulfate de zinc entraîne toujours la formation d'acide hypochloreux, d'après l'équation suivante :

$$2SO^4Zn + 2H^2O + 4Cl = Cl^2Zn + Zn(SO^4H^2) + 3HOCl.$$

Les réactions chimiques produites par l'addition des corps en question peuvent alors s'expliquer comme suit : le chlore libre, en présence de l'hydrogène de l'hydrure de zinc, aussi bien qu'avec l'hydrogène libre, donne naissance à de l'acide chlorhydrique, d'après les formules :

$$ZnH^2 + 2Cl = Zn + 2ClH$$
$$H + Cl = ClH.$$

L'acide hypochloreux provenant de la première réaction réagit sur l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore, tandis qu'avec l'hydrure de zinc et l'hydrogène, il donne du zinc, de l'eau et de l'acide chlorhydrique.

On peut donc écrire les trois équations suivantes :

$$ClH + HOCl = H^2O + 2Cl;$$
$$ZnH^2 + HOCl = Zn + H^2O + ClH;$$
$$2H + HOCl = H^2O + ClH.$$

Le chlorure de zinc résultant de l'action du chlore sur le zinc se transforme en sulfate par l'action de l'acide sulfurique séparé à l'anode et diffusé de celui-ci ; il se forme également de l'acide chlorhydrique, d'après l'équation :

$$Cl^2Zn + SO^4H^2 = SO^4Zn + 2ClH.$$

L'acide chlorhydrique provenant de cette réaction sépare de nouveau le chlore libre de l'acide hypochloreux et ce gaz réagit toujours de nouveau comme il vient d'être dit ; il est donc en grande partie régénéré, d'après cela, par la présence de l'acide hypochloreux dans la solution. Précipité dans ces conditions, le zinc obtenu serait compact et aurait à peu près la couleur de l'argent.

Mylius et Fromm considèrent l'opinion de Siemens et Halske comme inadmissible et, selon Borchers, la production d'hydrure de zinc pendant l'électrolyse des sels de zinc n'est pas prouvée ; en présence des acides sulfureux, phosphoreux et hypophosphoreux, par conséquent en présence d'agents réducteurs dans le compartiment de la cathode, ce dernier a obtenu les mêmes résultats que Siemens et Halske en employant du chlore, du brome, de l'iode ou de l'acide hypochloreux.

D'après les expériences de Nahnsen, le zinc se précipite à l'état spongieux lorsque la pureté des solutions des sels de zinc se trouve fortement altérée par des métaux étrangers tels que le cuivre et l'antimoine qui facilitent l'oxydation du métal.

Indépendamment de la quantité absolue des métaux, la teneur en zinc des dissolutions et la densité du courant joueraient également un rôle important dans les résultats obtenus. Si l'on emploie une solution contenant 100 grammes de zinc par litre, une quantité de cuivre égale à 25 milligrammes par litre n'exerce aucune influence sur la nature et les propriétés du dépôt obtenu. Avec 50 milligrammes, il se produit un dégagement de gaz nettement appréciable ; avec 150 milligrammes, la production des mamelons s'effectue rapidement et, avec 300 milligrammes, le zinc se précipite très nettement à l'état spongieux.

Nahnsen propose de précipiter d'abord de la solution, par la chaux par exemple, aussi bien le zinc que les métaux étrangers et de traiter le précipité ainsi obtenu par l'électrolyte acide sortant des bains. Ce dernier, une fois qu'il a été neutralisé, traverse une série de vases dans lesquels il est mis en contact avec de la poussière de zinc. Celle-ci précipite les métaux qui sont plus électronégatifs que le zinc, tandis qu'une quantité équivalente de zinc entre en dissolution. Quant au fer, il se trouve en général, dans

les solutions neutres ou faiblement basiques, sous forme de sel ferreux et il ne peut être précipité de la dissolution qu'après avoir été transformé en sel ferrique.

D'après Pertsch, la production du zinc spongieux, lors de l'électrolyse de solutions de chlorure de zinc, doit être attribuée à la formation d'acides haloïdiques, d'oxychlorures simples ou basiques et d'autres combinaisons encore peu connues. Afin d'éviter la formation de l'éponge, il propose d'ajouter à l'électrolyte de l'oxalate de zinc dissous dans une solution d'acide oxalique ; en présence de ce sel, il ne se forme, d'après l'auteur, ni acide chlorique ni acide chloreux, et l'eau n'est pas sensiblement décomposée. Malheureusement ce procédé a contre lui son prix élevé, l'acide oxalique employé étant perdu par suite de sa décomposition par les substances polarisantes. Son application pratique mériterait donc de subir quelques modifications pour qu'il pût donner des résultats intéressants dans le cas d'une préparation en grand.

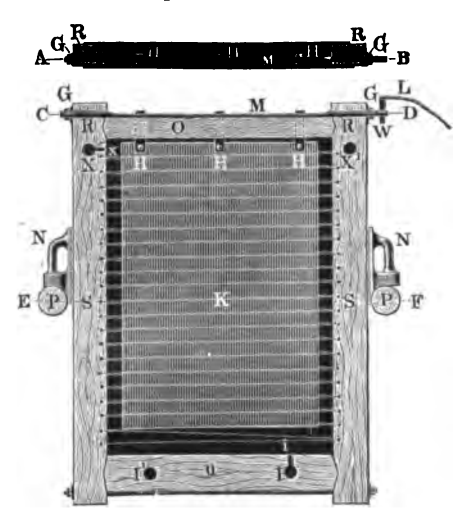


Fig. 214 et 215. — Appareil de Borchers pour l'électrolyse des sels de zinc dissous (coupes horizontale et verticale).

Borchers recommande, pour l'électrolyse des sels de zinc fondus, des cuves ayant l'agencement de celle représentée par les figures 214 et 215. Cet appareil se compose d'un certain nombre de cadres en bois R maintenus par une presse à vis agissant horizontalement et formant une cuve unique partagée en cellules étroites au moyen de cloisons convenables placées entre les cadres. Au lieu de faire pénétrer en même temps les électrolytes dans toutes les cellules, on peut naturellement les faire passer successivement du premier compartiment des anodes dans le deuxième, le troisième et tous les suivants.

Extraction électrochimique du zinc de ses minerais par l'électrolyse du sulfate de zinc. — La plupart des procédés qui ont été indiqués jusqu'à ce jour pour l'extraction électrolytique du zinc en partant de ses minerais consistent, en principe, à faire entrer le métal en dissolution, principalement sous forme de sulfate simple ou double ou de chlorure simple ou double également. On peut de même en former des combinaisons avec des alcalis ou des sels alcalins. Dans tous les cas, il est séparé à l'état métallique par l'électrolyse.

Comme agent de dépolarisation, employé en vue de faire disparaître les dégagements gazeux, Borchers se sert de l'oxygène séparé pendant l'électrolyse comme agent oxydant pour certaines combinaisons organiques, à la place des corps oxydants employés jusqu'ici dans ce but. Il combine ainsi la précipitation électrolytique avec des processus d'oxydation, au grand avantage des deux opérations.

La quantité de zinc extraite des minerais au moyen de l'électrolyse n'est que très rarement égale à leur teneur, parce que, lors de la dissolution du zinc par les acides étendus, il reste ordinairement dans la matière non dissoute une certaine proportion de métal non entraîné. Cela se produit principalement lorsque les minerais traités contiennent du fer. Si l'on soumet au grillage une blende ferrugineuse, comme cela est nécessaire pour la préparation des solutions, une partie de l'oxyde de zinc formé devient insoluble dans les acides étendus et très difficilement soluble dans les acides concentrés chauds.

Quant à la présence du plomb, elle est sans influence sur le rendement, sauf dans le cas où du sulfate de plomb provenant du sulfure de plomb accompagnant la blende viendrait à entourer des particules de celle-ci en l'isolant pour ainsi dire de l'action des agents dissolvants.

Passons maintenant en revue les principaux procédés imaginés pour extraire le zinc de ses minerais (blende ou calamine), au moyen de l'électrolyse.

1° *Procédé Luckow.* — Luckow a proposé, en 1890, l'extraction du zinc des solutions de sulfate de zinc et des solutions de chlorure

de zinc avec dissolution du métal des minerais à l'intérieur du circuit électrique.

D'après l'inventeur, on obtient du zinc à l'état grenu, par l'électrolyse des solutions concentrées de sels de zinc, en laissant agir l'acide mis en liberté sur le minerai de zinc et en allant à l'encontre de la polarisation à l'aide de procédés mécaniques ou chimiques. Comme cellules de décomposition, on se sert d'auges très longues, dans lesquelles on place les électrodes en séries alternantes et parallèlement aux petits côtés de l'auge.

Les cathodes sont constituées par des plaques de zinc, au-dessous desquelles on place une toile tendue sur un cadre ; c'est sur cette toile que tombe le métal détaché des plaques polaires. Entre les plaques de zinc, on dispose des boîtes en treillis ou des corbeilles qui dépassent un peu le niveau du liquide et qui sont remplies avec un mélange de charbon et de minerai de zinc ou de produits métallurgiques zincifères, ou de charbon seulement. Le courant arrive à ces vases par une plaque de métal située à la partie supérieure de l'appareil.

En employant comme électrolyte une solution de chlorure de zinc ou une solution de sel marin faiblement acide et comme anode un mélange de coke et de blende, le chlore mis en liberté pendant le passage du courant décompose la blende en dissolvant du zinc. Lorsqu'on n'emploie que du charbon comme anode, le chlore mis en liberté doit être rendu inoffensif soit mécaniquement par insufflation d'air soit chimiquement par insufflation d'acide sulfureux.

On reproche à ce procédé d'être inapplicable en grand pour les causes suivantes : *a)* par l'emploi de minerais comme anode et la dissolution du zinc de ces minerais dans le bain qui est très peu pratique ; *b)* par la précipitation du zinc à l'état spongieux, ce qui demande une autre série de traitements; *c)* enfin, par la non-attaque par le chlore des minerais de zinc grillés et l'attaque très faible de la blende.

2° *Procédé Létrange*. — Ce procédé, qui a été appliqué à Saint-Denis sur une grande échelle, repose sur la transformation du zinc de la blende en sulfate en dehors du circuit et sur la précipitation

du zinc du sulfate en dissolution, au moyen du courant électrique.

Pour arriver au résultat désiré, les blendes sont grillées modérément et sans coup de feu pour obtenir du sulfate de zinc ; l'acide sulfureux provenant du grillage est, pour cela, dirigé sur les minerais oxydés. Une fois obtenu, le sulfate est dissous afin d'exister à l'état de solution concentrée, puis le métal est précipité de cette solution, en employant comme anodes des plaques de graphite ou d'un métal inattaquable par l'acide sulfurique.

Ce qui est particulièrement intéressant dans ce procédé, c'est l'emploi, comme dissolvant, de l'acide sulfurique, emprunté au minerai lui-même ; on peut employer n'importe quel minerai, et tout spécialement ceux qui sont peu recherchés ou même délaissés par les procédés usuels. Le grillage doit être effectué de telle façon que l'on puisse retirer du minerai la plus grande quantité possible d'oxyde, afin que la formation de sulfate de zinc ne laisse rien à désirer au point de vue du rendement. Les vapeurs sulfureuses qui ne sont pas retenues en combinaison par le minerai sont mises en contact avec la blende grillée ou la calamine, pour en convertir le zinc en sulfate ou en sulfite, lequel, exposé à l'air, ne tarde pas à se sulfatiser.

Une fois cette opération sommaire effectuée, les minerais se trouvent donc transformés en sulfate et prêts à être livrés au traitement électrolytique. On les introduit alors dans de grands bassins où un faible courant d'eau vient dissoudre le sulfate ; puis la liqueur est dirigée dans une série de bassins qu'elle traverse lentement, en y déposant, sous l'action du courant, une partie du zinc qu'elle contient. L'acide sulfurique rendu libre s'élève à la surface des bains et s'écoule par déversement ; il est amené sur les tas de minerais pour y dissoudre les oxydes de zinc tandis que le sulfate de zinc ainsi formé est prêt pour une nouvelle opération.

La marche des opérations est du reste ininterrompue, grâce à une différence de niveau entre les bassins et à un élévateur situé en un point déterminé du circuit. L'acide sulfurique étant sans cesse régénéré dans les bassins de précipitation, il suffit que les minerais contiennent une quantité de sulfate suffisante

pour fournir l'acide qui est absorbé par les matières étrangères du bain.

Le plomb, l'argent et les autres matières insolubles dans l'acide sulfurique sont recueillis dans le résidu et traités séparément.

Quant à la transformation de la blende en sulfate de zinc, elle s'effectue pratiquement de la façon suivante : sans se préoccuper du passage plus ou moins complet des vapeurs d'acide sulfureux en acide sulfurique, et en évitant la dépense de l'acide nitrique pour la production de ce dernier, on fait simplement passer les vapeurs produites par le grillage du sulfure dans des colonnes ou chambres contenant le minerai de zinc, entretenu constamment dans un état humide au moyen d'une pluie d'eau. L'acide sulfureux donne ainsi naissance à des sulfites qui se tranforment ensuite en sulfates par une exposition à l'air libre.

Dans une expérience ayant pour but de contrôler les résultats

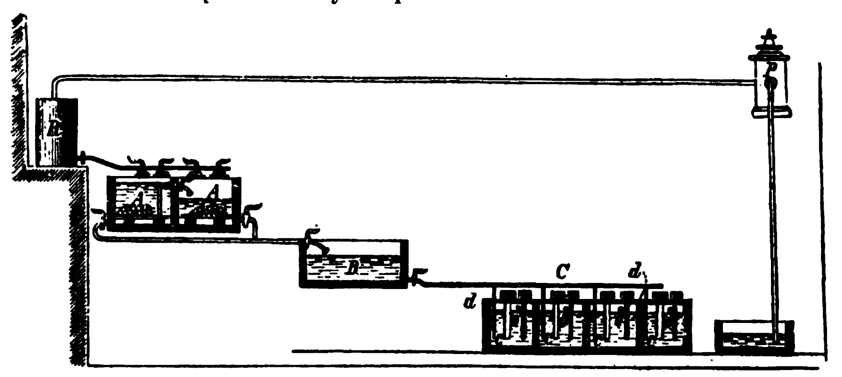


Fig. 216. — Appareil de Létrange pour l'extraction électrolytique du zinc de ses minerais.

auxquels l'application du procédé Létrange permet d'aboutir, on a pu constater qu'en employant un dispositif permettant d'utiliser simultanément 5 bains en tension, l'intensité du courant étant de 75 ampères et la force électromotrice de 13,05 volts, on peut arriver à une production de 1,475 kg. de zinc pendant une durée d'expérience égale à 4 h. 15 m. en supposant à la dynamo un rendement de 0,75. En faisant un calcul simple et en tenant compte de tout, on parvient à montrer que la production possi-

ble est de 4 kilogrammes par cheval et par journée de vingt-quatre heures.

L'appareil servant aux opérations d'électrolyse se compose (fig. 216) de vases A pour la lixiviation de la blende grillée et d'un vase collecteur B pour la lessive et de bains C ; les plaques *c* sont en zinc ou en laiton et elles sont placées vis-à-vis des anodes constituées par des plaques de charbon ; *o* représente les orifices des tubes de trop-plein et *d* les tubes amenant la solution de zinc à électrolyser entre les deux fonds de bains. La solution, une fois électrolysée et par conséquent devenue acide, passe, au moyen de la pompe P, du bassin collecteur qui se trouve au-dessous d'elle, dans le vase R, d'où elle s'écoule dans les caisses de lixiviation A.

D'après l'inventeur, le zinc doit se précipiter sur les cathodes sous la forme de plaques et en être enlevé à l'aide d'un couteau lorsque celles-ci ont atteint une épaisseur de 4 à 5 millimètres.

3° *Procédé Nahnsen.* — Dans ce procédé, l'électrolyte se compose de sulfate de zinc en combinaison avec d'autres sels qui ne sont pas décomposés à la tension de courant employée ; le poids de sulfate de zinc par litre est de 45 à 90 grammes, à l'état cristallisé, additionné de 150 à 300 grammes d'un sulfate alcalin, suivant l'intensité du courant.

Les minerais sont d'abord grillés de la même manière que ceux qui sont actuellement soumis à la distillation dans les procédés métallurgiques ordinaires, puis ils sont introduits dans un appareil de dissolution et mis en contact avec des lessives acides bouillantes sortant des bains et ne contenaut plus de zinc. La solution de zinc est neutralisée, clarifiée, traitée dans des cuves avec de la poussière de zinc et ensuite envoyée dans les bains pour être électrolysée. Dans l'installation pratique du procédé, l'opération s'effectue automatiquement, aussi bien en ce qui concerne l'évacuation des résidus dézingués qu'en ce qui se rapporte au chargement du minerai.

En résumé, le procédé comprend les deux phases suivantes : d'abord la décomposition de l'électrolyte dans les bains de zinc

avec production d'acide sulfurique, et ensuite le transport de cet acide dans l'appareil de dissolution et sa saturation par le zinc provenant du minerai.

Le métal est obtenu à l'état compact et il est très pur; sa proportion en zinc est de 99,9 p. 100.

L'application de ce procédé sur une grande échelle présenterait, à notre avis, un grand intérêt; les résultats obtenus dans les usines d'expérimentation sont du reste déjà, paraît-il, en très bonne voie, mais jusqu'à présent, et à notre connaissance, ce procédé n'a pas encore été adopté définitivement.

4° *Procédé Siemens et Halske.* — Dans ce procédé, on a cherché à éviter la polarisation, au moins en partie, en utilisant l'action secondaire de l'anion sur l'électrolyte. La blende faiblement grillée est traitée, en dehors du circuit, par une solution de sulfate ferrique contenant une certaine quantité d'acide sulfurique libre. Le zinc dissous sous forme de sulfate de zinc, avec formation de sulfate ferreux et séparation de soufre, donne pour une molécule de zinc deux molécules de sulfate ferreux :

$$ZnS + (SO^4)^3Fe^2 = SO^4Zn + 2SO^4Fe + S.$$

Une fois préparée dans ces conditions, la lessive zincifère est envoyée dans le bain : elle se rend d'abord sur les cathodes du circuit électrique et ensuite sur les anodes. Une partie du zinc provenant de la décomposition du sulfate se porte sur les cathodes tandis que le radical acide SO^4 se dirige vers les anodes. Le liquide, une fois dépouillé d'une partie de son zinc, coule sur les anodes où s'effectue précisément la transformation du sulfate ferreux en sulfate ferrique. On fait agir ce dernier sur de nouvelles quantités de sulfure de zinc et l'action électrolytique s'effectue de la façon suivante :

$$SO^4Zn + 2SO^4Fe = Zn + (SO^4)^3Fe^2.$$

L'inconvénient de ce procédé consiste principalement en ce que la dissolution du sulfure de zinc ne s'opère que très lentement et très incomplètement et en ce que l'électrolyte renferme toujours une assez forte proportion de fer, comme on doit s'y attendre, par suite des réactions en présence.

5° *Procédé Cassel et Kjellin.* — Cassel et Kjellin, de Stockholm, proposent le procédé suivant pour extraire le zinc de ses minerais. La blende est d'abord grillée jusqu'à transformation aussi complète que possible du sulfure en sulfate, puis elle est reprise par l'eau. Le récipient où s'effectue l'électrolyse contient un vase poreux où une anode de fer est placée dans une solution de sulfate de fer, tandis que la solution de sulfate de zinc entoure la cathode.

Lorsque le courant passe, le sulfate de zinc est décomposé, le zinc se précipite et une quantité correspondante de fer se dissout. La force électromotrice nécessaire à cette décomposition est égale à la différence entre la force électromotrice de décomposition du sulfate de zinc et celle du sulfate de fer, c'est-à-dire d'environ un tiers de volt ; on évite ainsi la décomposition de l'eau de la solution.

Le zinc obtenu dans ces conditions est compact et la dépense d'énergie qui le produit est relativement faible ; mais l'emploi d'acide sulfurique frais pour la préparation de la solution de zinc augmente les frais d'exploitation malgré le parti avantageux que l'on peut tirer de la vente du sulfate de fer ; de plus, rien n'empêche, dans ce procédé, que le zinc ainsi obtenu ne contienne toujours une plus ou moins forte proportion de fer.

Electrolyseur Stepanow. — L'extraction électrolytique du zinc de ses minerais par le procédé Stepanow consiste à transformer tout d'abord en oxyde la blende ou la calamine au moyen d'un grillage, à traiter ensuite l'oxyde obtenu par l'acide sulfurique de manière à former un sulfate et à soumettre enfin celui-ci à l'électrolyse. L'anode étant inattaquable, il se produit, dans cette dernière opération, de l'acide sulfurique qui se dépose dans le bain électrolytique et qui donne lieu à plusieurs inconvénients : il y a d'abord redissolution d'une partie du zinc déposé à la cathode et en outre décomposition de l'acide sulfurique avec production de gaz hydrogène à la cathode, ce qui occasionne une dépense inutile de courant ; enfin, la solution étant acide, le dépôt de zinc est arborescent et ces arborescences peuvent, en se développant outre mesure, atteindre les anodes rapprochées des cathodes.

L'électrolyseur Stepanow, qui est construit de manière à éviter ces inconvénients, se compose essentiellement d'une grande cuve rectangulaire dans laquelle sont disposées verticalement et parallèlement les unes aux autres les cathodes et les anodes. Les cathodes sont constituées par des feuilles d'aluminium ayant environ 6 millimètres d'épaisseur ; les anodes sont en plomb ou en substance conductrice recouverte d'une couche d'argent. Entre deux électrodes consécutives, on a disposé, sur des cadres en ébonite, des membranes en papier parcheminé qui ont pour but de s'opposer à la diffusion, dans le compartiment cathodique, du liquide acide du compartiment anodique. L'un des bords verticaux des électrodes et des cadres en ébonite est encastré dans les parois latérales de la cuve d'électrolyse de manière que le liquide puisse circuler d'une extrémité à l'autre de la cuve en donnant naissance à deux courants traversant, l'un, tous les compartiments cathodiques, l'autre, tous les compartiments anodiques. C'est ainsi que ce dernier courant commence par circuler le long d'une face de la première anode, de droite à gauche, par exemple, contourne le bord gauche de l'anode qui est à quelque distance de la paroi correspondante de la cuve, revient ensuite vers la droite en longeant l'autre face de l'anode et est amené au compartiment anodique suivant par un conduit qui contourne le compartiment cathodique voisin et ainsi de suite jusqu'à l'extrémité de la cuve. Le courant cathodique est établi de la même façon.

Quant à la liqueur qui a traversé tous les compartiments anodiques et qui est acide, elle est conduite dans un récipient contenant du minerai grillé : l'acide dissout l'oxyde de zinc du minerai et la liqueur ainsi régénérée est de nouveau soumise à l'électrolyse.

D'après l'inventeur, le bain est assez concentré, au cours de l'opération, pour produire, avec un volume de 125 litres environ de solution, près de 15 kilogrammes de zinc par jour avec un courant de 600 ampères sous 3 volts.

Extraction électrochimique du zinc de ses minerais par l'électrolyse des chlorures. — La transformation du zinc de minerais

en chlorures a été tentée par plusieurs industriels qui ont essayé de la rendre pratique en effectuant les différentes combinaisons que nous allons indiquer. Les deux procédés qui méritent le plus d'attention concernent l'électrolyse soit du chlorure de zinc seul soit du chlorure de magnésium contenant de l'oxyde de zinc.

1° *Procédé du Bleiberg.* — Au Bleiberg (Belgique), les expériences ont été effectuées avec une solution de chlorure de zinc préparée par le traitement de la calamine ou de la blende grillée par l'acide chlorhydrique. Les anodes sont en graphite ou en charbon et les cathodes sont formées avec des lames de zinc. Il ne semble pas qu'on ait cherché à utiliser le chlore pour la préparation de quelques dérivés de ce métalloïde. Mais quand bien même on se servirait du chlore dans ce but, le procédé reviendrait trop cher pour les minerais de zinc proprement dits parce que le chlorure de zinc doit être préparé par le traitement des minerais au moyen d'acide chlorhydrique ou de perchlorure de fer ou par le grillage chlorurant de ces derniers. C'est ainsi que pour produire 1 kilogramme de métal par cette méthode, il ne faudrait pas moins de 18 kilogrammes de charbon, ce qui la rend naturellement inapplicable à une exploitation industrielle.

2° *Procédé Heinzerling.* — Ce procédé consiste à dissoudre, au moyen d'une lessive de chlorure de magnésium, l'oxyde de zinc provenant de la blende grillée, de la calamine calcinée ou des produits métallurgiques contenant de l'oxyde de zinc et à soumettre le produit obtenu à l'action du courant électrique. Avec une densité de 200 ampères par mètre carré, le zinc est précipité de la solution et la lessive de chlorure de magnésium qui reste ensuite peut être utilisée pour la dissolution de nouvelles quantités d'oxyde de zinc.

Les substances zincifères doivent, suivant leur teneur en oxyde de zinc, être bouillies avec 7 à 14 fois leur poids de lessive de chlorure de magnésium à 1,26 ou 1,29 de densité, et pendant l'ébullition qu'il est préférable d'effectuer sous une pression de 2 à 3 atmosphères, les masses doivent être brassées. De même, afin d'éviter la formation d'un oxychlorure de magnésium, l'opé-

ration doit être effectuée en vase clos : celui qui s'est formé dans la lessive doit être transformé en chlorure par l'action de l'acide chlorhydrique.

3° *Procédé Lamotte-Doncet.* — Ce procédé, qui a été également appliqué aux minerais de zinc du Bleiberg, consiste à dissoudre le minerai préalablement grillé, dans l'acide chlorhydrique du commerce, de manière à obtenir une solution concentrée et neutre de chlorure de zinc. Le fer est éliminé au moyen de chlorure de chaux et d'oxyde de zinc et il se précipite à l'état d'oxyde ferrique. Le chlorure de zinc ainsi obtenu est soumis à l'action du courant électrique à l'aide d'anodes en graphite et de cathodes en zinc. Pendant l'électrolyse, le zinc se dépose sur la cathode et le chlore se dégage a l'anode.

L'inconvénient de ce procédé consiste en ce que l'anode se polarise assez vite, et que par suite, le courant ne précipite le métal que pendant un temps très court.

Extraction électrochimique du zinc en solutions alcalines. — Parmi les méthodes indiquées pour traiter électrolytiquement les minerais de zinc en solutions alcalines, nous en signalerons spécialement trois qui présentent un certain intérêt au point de vue de la précipitation du zinc.

1° *Procédé Kiliani.* — Le procédé Kiliani consiste à dissoudre, en dehors du circuit, le zinc des minerais et autres produits métallurgiques, en les traitant par une solution d'ammoniaque additionnée de carbonate d'ammonium ou d'un alcali fixe ; on précipite ensuite le métal de la solution par le courant électrique. Les cathodes sont constituées par des lames de zinc ou de laiton et les anodes par des plaques de tôle. Le zinc peut ainsi se précipiter sur la cathode à l'état compact, tandis qu'il se sépare à l'anode une quantité d'oxygène équivalente au zinc précipité.

On recueille dans des cuves particulières la lessive qui provient des bains d'électrolyse et on la fait retourner de nouveau dans ces derniers, à l'aide de pompes, afin qu'elle puisse servir à une autre opération.

Il est probable que pour l'électrolyse de ces solutions, il faille

une tension beaucoup plus élevée que pour celle des solutions précédentes. Les alcalis étant en outre d'un prix plus élevé que les acides, il faudra beaucoup de perfectionnements à ce procédé pour qu'il puisse être accueilli favorablement par les industriels s'occupant de cette fabrication.

2° *Procédé Hœpfner.* — Le zinc de l'oxyde de zinc provenant du minerai est dissout au moyen d'une solution alcaline et, pour séparer le métal, on amène la solution aux cathodes du bain, alors qu'aux anodes, on obtient, par la décomposition des chlorures alcalins, du chlore ou des chlorates alcalins.

La dissolution, une fois dépouillée, au moyen de poussière de zinc, des métaux étrangers qu'elle peut renfermer, est introduite dans le compartiment des cathodes tandis que dans le compartiment des anodes, il y a une solution de chlorures qui doit être toujours maintenue au même degré de concentration et dans laquelle doivent se trouver des chlorures alcalins, tels que des lessives de carnallite ou les lessives finales du procédé à l'ammoniaque.

Lorsque le courant traverse l'électrolyte, le chlore se porte sur les anodes, tandis que les alcalis passent dans le compartiment des cathodes et se réunissent aux alcalis qui s'y trouvent déjà. Le chlore peut être recueilli et utilisé tel quel ou pour la préparation de produits chlorés. Comme nous le verrons dans quelques lignes, ce procédé modifié a reçu une application dans l'extraction du zinc des cendres de pyrite.

3° *Procédé Rothmann.* — Dans ce procédé, le minerai concassé est amené dans une cuve à électrolyse et mis en contact avec les cathodes. Comme électrolyte, on emploie des lessives alcalines ou des sels neutres (sulfate d'ammoniaque ou de soude, chlorure d'ammonium), seuls ou en présence d'autres sels, suivant la composition du minerai et suivant que le dépôt des métaux accompagnant le zinc doit être favorisé ou retardé.

Les blendes non grillées exceptées, tous les autres minerais (oxydes au carbonates) peuvent être traités par ce procédé sans qu'il soit nécessaire d'effectuer une préparation préalable des matières entrant en jeu pendant l'opération.

Extraction électrochimique du zinc des cendres de pyrites zincifères. — Le procédé Hœpfner modifié a été appliqué industriellement à la préparation du zinc au moyen des cendres de pyrites et c'est dans les usines de la grande compagnie anglaise Bruner, Mond et C°, de Northwich (Angleterre) et dans celle de Fuhrfort-sur-Lahn, en Allemagne, que s'effectue le traitement des cendres.

Ces cendres sont les résidus du grillage de pyrites blendeuses, dont le soufre a été transformé par grillage en acide sulfureux et employé sous cette forme pour la préparation de l'acide sulfurique; elles contiennent du peroxyde de fer et des quantités variables de sulfure, d'oxyde et de sulfate de zinc. Comme elles ne peuvent être utilisées comme minerais de fer qu'autant qu'elles ont été débarrassées de leur zinc, on a cherché un procédé permettant de recueillir à la fois le fer et le zinc.

Pour l'extraction du zinc, différentes méthodes électrolytiques ont été proposées; nous nous arrêterons simplement à la description de celle indiquée par Hœpfner.

A l'usine de Bruner, Mond et C°, qui produit journellement environ 3 tonnes de zinc et 9 tonnes de décolorants, le point de départ est une cendre de pyrite débarrassée de son soufre au cours de son oxydation et dont la teneur est de 10 à 12 p. 100 de zinc. Cette cendre est soumise à un grillage chlorurant, puis lixivée au moyen de la solution provenant des cuves à électrolyse.

La liqueur ainsi obtenue contient du chlorure de zinc, du chlorure de sodium, du sulfate de sodium et les chlorures des divers métaux contenus dans la pyrite. Pour éliminer le sulfate de sodium, il suffit de faire cristalliser la solution à la température de — 5°; puis le fer et le manganèse sont précipités par addition de marbre (carbonate de calcium) et de chlorure de chaux. Les autres métaux présents sont déplacés par le zinc métallique lui même pendant la marche de l'opération

Finalement, on est en présence d'une solution contenant 20 p. 100 de chlorure de zinc et 22 p. 100 de chlorure de sodium. On soumet celle-ci à l'électrolyse, après addition d'acide chlorhydrique, la densité du courant étant de 1 ampère par décimètre carré et la tension par bain de 3,3 à 3,6 volts. Le zinc se dépose à la cathode; il est très pur, mais il est cependant nécessaire de le refondre. Le

chlore qui se porte à l'anode est généralement utilisé pour la préparation du chlorure de chaux.

Comme on peut déjà s'en rendre compte, ce procédé ne semble devoir permettre des résultats commerciaux suffisamment rénumérateurs que grâce à la valeur des sous-produits recueillis, le chlorure de chaux en particulier. Mais ce qu'il est intéressant de faire remarquer, c'est que l'on peut tirer parti des résidus zincifères ne contenant seulement que 10 p. 100 de zinc, alors que les méthodes ordinaires exigent un produit titrant 50 p. 100 de zinc au minimum et consomment par tonne de métal produit de 3 à 4 tonnes de charbon et plus de 200 kilogrammes de produits réfractaires. Un des principaux inconvénients que l'on peut reprocher au procédé Hœpfner concerne la nécessité de refondre les cathodes de zinc électrolytique. C'est pour cela que l'électrolyse du chlorure de zinc fondu, dont nous parlerons plus loiu, est généralement regardée comme la véritable solution du problème de l'électrométallurgie du zinc.

Traitement électrolytique des minerais de zinc complexes : appareil Ashcroft. — Les minerais complexes de plomb et d'argent, tels que ceux de Broken-Hill, en particulier, dans la Nouvelle Galles du Sud, contiennent parfois de grandes quantités de zinc et il importe de chercher à en extraire ce métal le plus complètement possible avec une dépense minima de produits et d'énergie.

Le procédé Ashcroft, qui s'applique particulièrement au traitement du minerai de Broken-Hill (mélange intime de blende et de galène argentifères), permet d'extraire électrolytiquement le zinc contenu dans ces sulfures; plusieurs usines ont même été installées pour l'application en grand de ce procédé et elles produisent journellement une assez grande quantité de zinc pur.

La première phase de l'opération consiste à soumettre le minerai à un grillage oxydant; l'oxyde de zinc produit est dissous sous forme de chlorure par un traitement au moyen de perchlorure de fer, et de cette façon, le fer se sépare de la combinaison à l'état d'oxyde hydraté, selon la formule :

$$3H^2O + 3ZnO + Fe^2Cl^6 = 3ZnCl^2 + Fe^2(OH)^6.$$

Le minerai, une fois débarrassé de la plus grande partie du zinc qu'il contient, est traité en vue de l'extraction du plomb argentifère et le chlorure de plomb qui prend naissance en même temps que le chlorure de zinc au cours de la précédente réaction est transformé en sulfate de plomb par les sulfates qui se trouvent dans la solution.

Pour la précipitation électrolytique du zinc, on se sert comme cathodes de lames de zinc et comme anodes, d'abord de plaques de fonte et ensuite de plaques de charbon. Le chlore qui prend naissance pendant l'électrolyse se combine avec le fer des anodes en fonte, en donnant naissance à du protochlorure de fer, suivant l'équation suivante :

$$ZnCl^2 + Fe = FeCl^2 + Zn.$$

Mais le chlorure de fer ainsi formé ne tarde pas à se convertir en perchlorure en présence du chlorure de zinc et des anodes en charbon, en permettant au zinc de se précipiter :

$$ZnCl^2 + FeCl^2 = Fe^2Cl^6 + Zn.$$

Afin d'empêcher la précipitation du fer aux cathodes, les solutions de protochlorure ou de perchlorure de fer sont séparées de la solution de chlorure de zinc à l'aide d'épais diaphragmes en toile et cette solution est à un niveau supérieur à celui de la solution des sels de fer.

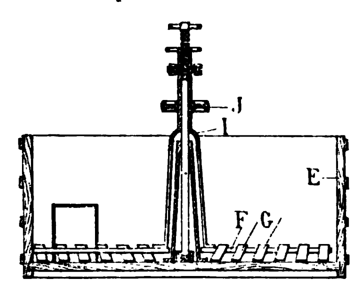


Fig. 217. — Cuve de lixiviation des minerais de zinc (procédé Ashcroft).

La solution de chlorure de zinc à électrolyser, une fois débarrassée du fer et des autres métaux plus électro-négatifs que le zinc, arrive d'abord dans les compartiments des cathodes des bains et ensuite dans ceux des anodes en fer, d'où elle passe dans les compartiments des anodes en charbon.

Le liquide qui sort du dernier bain avec anodes en charbon, lequel contient encore une certaine quantité de zinc, est utilisé pour dissoudre de nouvelles quantités d'oxyde de zinc ; les bains

sont disposés les uns derrière les autres, associés en tension, tandis que les électrodes de chaque bain sont disposées en quantité.

L'appareil à lixiviation se compose (fig. 217) de cuves rondes E

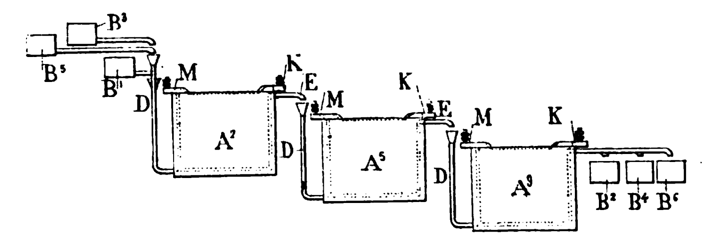


Fig. 218. — Appareil Ashcroft pour le traitement électrolytique des minerais zincifères (coupe verticale).

munies d'agitateurs F ; ces derniers sont constitués par un certain nombre de palettes G fixées sur un support I à l'aide duquel elles peuvent être mises en rotation par l'intermédiaire de la poulie J.

L'appareil d'électrolyse proprement dit (fig. 218 et 219) se compose d'un certain nombre de vases A disposés de telle façon que

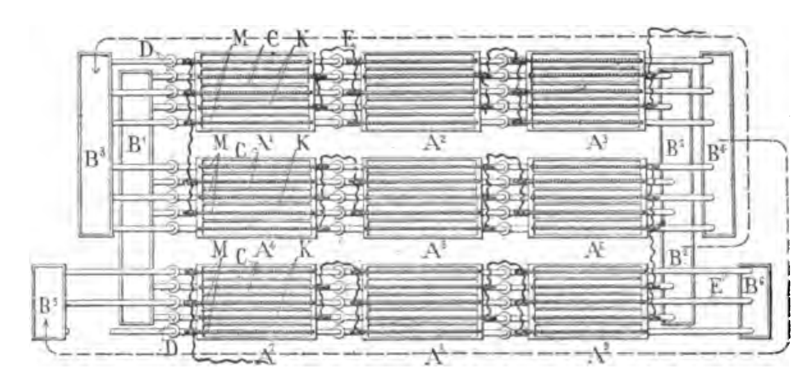


Fig. 219. — Appareil Ashcroft pour le traitement électrolytique des minerais zincifères (coupe horizontale).

trois courants de liquide séparés traversent le système; ils communiquent avec les bassins B, et, à l'aide des diaphragmes en toile C, chaque vase est divisé en un certain nombre de compartiments dont chacun possède un tube à entonnoir D amenant le liquide. Ce tube débouche naturellement au fond de la cuve, tandis qu'un autre tube d'écoulement E est fixé à son bord supérieur. Les vases

A^1, A^2, A^4, A^5, A^7, et A^8 contiennent chacun trois anodes en fonte M et deux cathodes en zinc K, tandis que les vases A^3, A^6 et A^9 renferment chacun trois anodes en charbon et deux cathodes en zinc.

La première portion de liquide qui arrive dans les cellules des anodes de tous les vases est une solution riche en zinc, fraîchement préparée et purifiée. Une fois qu'elle s'est rassemblée en B^1 et qu'elle a été remontée partiellement ou entièrement en B^3, elle s'écoule dans les compartiments avec anodes en fer des deux premières séries de vases. C'est là qu'elle absorbe le fer qui se dissout presque entièrement sous forme de sels ferreux. En traversant les compartiments munis d'anodes insolubles de la dernière série, ce sel ferreux se transforme en sel ferrique, lequel est employé, ainsi que nous l'avons dit, à lessiver de nouvelles quantités de minerai grillé.

La quantité de zinc précipitée par ampère-heure est de 1,21 gr. environ ; la force nécessaire à la préparation de 1 kilogramme de zinc s'élève, comme dépense de combustible, à 3 kilogrammes de charbon. Quant au zinc obtenu, il se présente sous forme compacte et il se laisse facilement détacher des cathodes ; sa teneur en fer étant, de plus, extrêmement faible, on n'a besoin simplement, pour le livrer au commerce, que de le refondre dans des lingotières.

Les avantages de ce procédé sont donc les suivants : 1° le minerai grillé est pour ainsi dire presque complètement dépouillé de la plus grande partie de son zinc ; 2° l'hydrate de peroxyde de fer qui provient du traitement du minerai grilllé par la lessive de perchlorure de fer constitue un fondant convenable lors de la fonte des minerais ; 3° la substance dissolvante du zinc est régénérée par l'opération électrolytique elle-même.

La densité du courant est, en moyenne, de 50 ampères par mètre carré ; la tension est de 1,1 volt environ dans les bains renfermant des anodes en fer et de 2,7 volts dans ceux qui renferment des anodes en charbon. Le rendement en zinc du minerai, à la fin de l'opération électrolytique, est de 66 p. 100.

Zinc d'alliages. — Raffinage électrolytique. — Extraction du zinc de l'écume de zinc. — L'extraction électrolytique du zinc des

alliages de ce métal est une opération très difficile à exécuter industriellement car, lorsqu'on soumet à l'électrolyse les alliages de zinc, ceux-ci constituent les anodes du circuit électrique et par suite, la force contre-électromotrice est en partie annulée. Quant au raffinage du zinc proprement dit, il offre peu d'intérêt, au moins actuellement, tout d'abord parce que le métal obtenu par distillation est d'une pureté bien suffisante pour la pratique et ensuite parce qu'on n'a résolu qu'imparfaitement jusqu'ici le problème de la formation d'un dépôt homogène de zinc par électrolyse.

Il est cependant un cas spécial où le raffinage par électrolyse peut devenir intéressant : c'est celui qui concerne la récupération du zinc des écumes argentifères. L'écume de zinc est un alliage de plomb, d'argent et de zinc, obtenu lors de la désargentation du plomb et qui permet d'arriver à une production de zinc très pur, lorsque l'opération électrolytique est convenablement menée.

On sait que la désargentation du plomb d'œuvre s'effectue presque uniquement aujourd'hui par le procédé Parke dont le principe est l'affinité plus grande de l'argent pour le zinc que pour le plomb. Si donc, dans un bain de plomb argentifère, on ajoute une quantité suffisante de zinc, il se formera un alliage de plomb-argent-zinc qui, remontant à la surface du liquide, pourra être écumé.

Si l'on désire ensuite extraire l'argent de cet alliage, il est nécessaire d'en chasser le zinc pour soumettre le résidu à la coupellation. Le procédé qui permet d'arriver à ce résultat est le plus économique de tous; il est du reste appliqué à l'usine de Friedrichs Hütte, en Allemagne. La composition de l'écume est la suivante :

Zinc	81,00	p. 100
Cuivre	8.58	—
Argent	6,30	—
Plomb	1,96	—
Cadmium	0,10	—
Nickel et cobalt	0,98	—
Fer	0,24	—

Cette écume renferme en outre des traces de bismuth, d'arsenic et d'antimoine. Une fois obtenu, cet alliage est coulé en plaques

dans des moules et ce sont ces plaques qui constituent les anodes du couple électrolytique ; l'électrolyte est du sulfate de zinc et les cathodes sont formées par des lames de zinc pur. La densité du courant est de 0,8 à 0,9 ampère par décimètre carré et la tension de 1,25 à 1,45 volt environ.

Comme le zinc est l'un des plus électro-négatifs parmi les métaux, il se déposera le premier, les autres entrant en solution ou se précipitant en masse.

Pour séparer l'argent et le plomb ainsi isolés du zinc, la teneur en argent pouvant être de 30 à 60 p. 100, on soumet ces deux métaux à une fusion puis à la coupellation et, de cette façon, on obtient de l'argent de très belle qualité. Quant au zinc qui s'est déposé sur la cathode, il est dense et compact et on peut l'utiliser directement pour une nouvelle désargentation.

Dans ce cas, le raffinage électrolytique du zinc se montre nettement supérieur au procédé actuel de distillation qui entraîne toujours de grandes pertes de zinc par suite de l'oxydation du métal pendant l'opération.

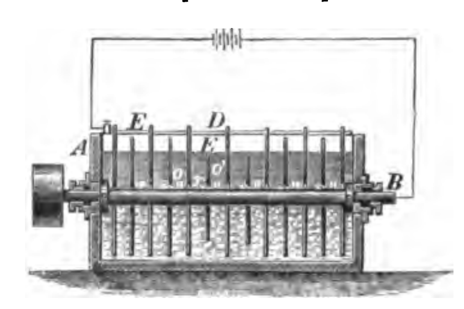


Fig. 220. — Appareil de Bridgemann pour l'extraction électrolytique du zinc des alliages zinc-argent (coupe longitudinale).

Dans l'appareil de Bridgemann (fig. 220), le mouvement du liquide est produit au moyen de cathodes rotatives. Dans un bassin A, tourne l'arbre B muni d'un isolateur *r* et sur lequel les cathodes E sont fixées au moyen de coins et de vis, ces dernières ayant pour but d'établir en même temps la communication entre les cathodes et le conducteur. Dans les anodes D, on a pratiqué des entailles afin de permettre à l'arbre de se mettre facilement en mouvement. Les lames qui forment les cathodes sont recouvertes de graphite et tendues dans des cadres en substance isolante. Elles peuvent être retirées de ces cadres dès que le précipité a atteint l'épaisseur désirée.

A. Hoboken, près d'Anvers, on a traité pendant quelque temps les alliages zinc-argent résultant de la désargentation du plomb

d'œuvre, en se servant comme cathodes de lames de zinc en forme de disques de 1 mètre de diamètre et comme anodes des plaques de l'alliage en question. Le mouvement du liquide est produit par la rotation des cathodes et l'électrolyte est formé d'une solution de chlorure de zinc dans du chlorure de magnésium.

Production électrolytique du zinc avec sous-produits à l'anode. — Au cours de recherches sur la fabrication électrolytique du zinc, M. Routschewsky a indiqué une méthode qui, tout en rendant intéressante la production du zinc, permet d'obtenir des sous-produits ayant une valeur commerciale notable.

En électrolysant une solution de sulfate de zinc additionnée d'acide sulfurique et en faisant usage d'une anode en plomb, on peut obtenir sur celle-ci, par addition de chlorate de sodium dans l'électrolyte, du peroxyde de plomb exempt de sulfate. Par addition d'une quantité plus grande de chlorate de sodium mélangé avec du chromate de la même base, il se forme du chromate de plomb suffisamment pur pour pouvoir être livré au commerce. Dans ce cas, il est indispensable de mettre un diaphragme dans l'électrolyseur. Le zinc formé sur la cathode est, dans les deux cas, d'une grande pureté et il ne contient pas de plomb.

Électrolyse du chlorure de zinc fondu. — La préparation électrolytique du zinc en opérant sur le chlorure de zinc fondu présente un grand intérêt et bien que les essais tentés dans cette voie n'aient pas encore abouti au plein succès, on peut espérer que prochainement, les expériences effectuées dans ce but pourront s'étendre à l'industrie.

Dans ses recherches sur l'électrolyse des sels de zinc fondus, Lorenz a soumis à l'électrolyse des mélanges fondus de chlorures de zinc, de plomb et d'argent et il a pu constater que, dans cette opération, il se produisait d'abord du plomb et de l'argent, et ensuite du zinc pur.

1° *Procédé Borchers.* — Borchers a proposé l'électrolyse du chlorure de zinc fondu entre des anodes en charbon et des cathodes en zinc laminé et il s'est servi pour cela de l'appareil représenté par

la figure 221. Cet appareil se compose d'un bassin en plomb à section circulaire B ; une rigole G, faisant le tour de tout l'appareil est destinée à recevoir de l'eau de réfrigération, tandis qu'une rainure U, disposée sur le bord du vase à électrolyse, est destinée à recevoir et à fixer le couvercle D pendant l'opération. Les anodes A, constituées par des baguettes de charbon, sont maintenues dans une position fixe, pendant l'électrolyse, au moyen de pinces isolées V et mises en même temps en communication avec

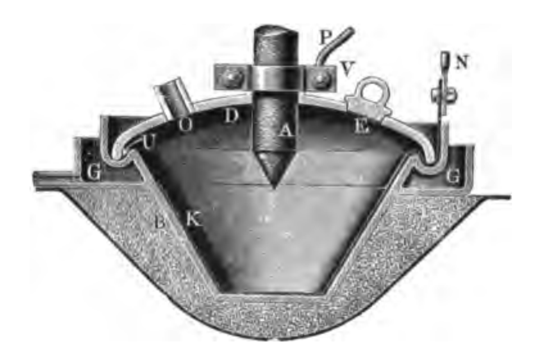


Fig. 221. — Appareil Borchers pour l'électrolyse du chlorure de zinc fondu.

le conducteur de courant P. Le bassin en plomb est placé dans un vase en fer rempli de sable, ce dernier ayant pour objet de modérer et de distribuer uniformément la chaleur du foyer, au moment de la mise en marche, tandis que plus tard, il sert comme masse protectrice contre la chaleur qui se dégage pendant l'électrolyse.

Pour mettre l'appareil en marche, on commence par y fondre une quantité de chlorure de zinc suffisante pour remplir le bassin B jusqu'au-dessous de la rainure U. On met alors en place la cathode K et ensuite le couvercle D et l'on s'arrange de telle façon que ce dernier ne soit pas en contact direct avec K, mais qu'il en soit séparé par une croûte de sel solidifié, répandue dans la rainure. En employant un courant de 1 000 ampères par mètre carré de surface de cathode, la quantité de chaleur produite est suffisante pour qu'on puisse supprimer le foyer situé au-dessous de l'appareil.

Pendant l'électrolyse, le zinc se dépose sur la partie de la

cathode K non recouverte de scorie solidifiée, tandis que le chlore se dégage de l'appareil par l'ouverture O. Par une autre ouverture E, située à la partie supérieure de l'appareil, on ajoute du chlorure de zinc au fur et à mesure que le niveau baisse dans le récipient, de manière à maintenir le liquide toujours à la même hauteur, comme au début de l'opération.

Lorsqu'on juge le dépôt de zinc suffisant d'épaisseur, on cesse de refroidir le bord du vase et on enlève le couvercle dès qu'il n'est plus adhérent ; pour continuer le travail, il suffit de mettre une nouvelle cathode : l'électrolyse peut alors être reprise comme précédemment.

Borchers a étendu son procédé à la fabrication en grand du zinc par l'électrolyse de son chlorure, mais il ne paraît pas encore avoir reçu jusqu'ici aucune application véritablement pratique, malgré son grand intérêt.

2° *Procédé Swinburne et Ashcroft : emploi du chlorure de soufre.* — Le procédé Swinburne et Ashcroft est caractérisé par l'emploi du chlorure de soufre Cl^2S^2 liquide ou gazeux pour réagir sur le minerai ; de plus, les opérations sont méthodiquement effectuées de manière que le chlorure de soufre servant d'agent réducteur se trouve constamment régénéré. Les minerais sulfurés contenant du zinc, du plomb ou de l'argent, comme les minerais de Broken-Hill, sont jetés dans un bain de chlorure de zinc fondu où l'on fait arriver un courant de vapeurs de chlorure de soufre. La réaction s'opère, paraît-il, très vivement et il y a production de vapeurs de soufre que l'on condense dans un récipient spécial, tandis qu'il reste dans le bain un mélange des chlorures fondus des métaux contenus dans le minerai.

Après élimination du fer et du manganèse, ce mélange est amené dans un récipient où il est traité par du plomb qui déplace l'argent et donne du plomb argentifère que l'on soumet aux réactifs habituels. Il est ensuite traité, dans un autre récipient, par du zinc qui déplace le plomb que l'on recueille.

Le bain fondu est alors presque entièrement formé de chlorure de zinc ; on le soumet à l'électrolyse, ce qui donne du zinc, dont une partie sert au déplacement du plomb dans la précédente opé-

ration, et du chlore que l'on fait agir sur le soufre pour reproduire le chlorure de soufre.

On a ainsi accompli un cercle fermé, mais une partie du minerai n'a pas été dissoute dans le chlorure de zinc sous l'action du chlorure de soufre dans la première partie du procédé : il reste une substance insoluble formée principalement de la gangue du minerai et qui retient une assez forte proportion de chlorures fondus.

Cette portion est traitée à part : on la soumet d'abord à l'action du plomb pour enlever l'argent, puis on la traite par le zinc pour éliminer le plomb et on lave le résidu. On est alors en présence d'une solution de chlorure de zinc que l'on évapore à sec avec addition d'un chlorure alcalin et le chlorure double obtenu est soumis à l'électrolyse en même temps que le chlorure de zinc fondu provenant du traitement de la partie fluide de la première opération effectuée sur le minerai.

3° *Procédé Steinhart, Vogel et Fry.* — On part de l'oxyde de zinc, substance difficilement fusible, que l'on amène dans un état convenable pour l'électrolyse en le dissolvant dans du chlorure de zinc en fusion. Au moyen d'un courant de bas voltage traversant ce bain, on décompose l'oxyde qui a peut-être formé un chlorure basique ou un oxychlorure, et du zinc se rend à la cathode tandis que l'oxygène restant se porte vers l'anode.

L'appareil d'électrolyse se compose d'un vase cylindrique garni intérieurement de substances réfractaires et fermé par un couvercle auquel sont fixées les anodes en charbon. Au fond, on a disposé une couche de zinc fondu de 2 à 3 centimètres d'épaisseur qui sert de cathode ; un foyer extérieur maintient la température un peu au-dessus de celle de la fusion du zinc (430°).

Lorsqu'on désire faire fonctionner l'électrolyseur, on recouvre le fond de zinc en grenaille et lorsque celui-ci est liquide, on dispose par dessus une couche épaisse de chlorure de zinc que l'on déshydrate au moment même de l'opération, par le passage du courant, de manière à obtenir une épaisseur de chlorure ayant 5 à 6 centimètres, superposée à la couche de zinc fondu dans laquelle plongent les anodes en charbon jusqu'à 2 ou 3 centimètres de leur point de contact avec le métal. Peu à peu, on

ajoute de l'oxyde de zinc au bain en même temps qu'on fait traverser l'appareil par un courant électrique dont la tension est voisine de 3 volts.

Les différentes réactions qui se passent alors sont les suivantes : le zinc provenant de l'électrolyse se rassemble au fond du récipient et il est facile de le recueillir au moyen d'un trop-plein dont l'ouverture est à 2 ou 3 centimètres du fond. L'oxygène se rend sur les anodes, et, si l'on prend soin de chauffer le récipient par sa partie inférieure à une température juste suffisante pour maintenant le bain en fusion, cet oxygène se dégage sans se combiner aux charbons des anodes qui restent à une température relativement basse.

D'après les inventeurs, l'avantage d'employer une source de chaleur extérieure pour chauffer le bain consiste précisément à empêcher cette combinaison de l'oxygène avec le charbon des anodes. En effet, si l'on substituait au foyer extérieur l'action calorifique du couraut lui-même, la température serait beaucoup plus élevée dans le bain que cela est nécessaire, les deux éléments pouvant alors se combiner facilement et par suite les anodes seraient rapidement détruites et mises hors d'usage. Il faudrait de plus élever la tension et le chlorure de zinc se trouverait ainsi électrolysé avec dégagement de chlore sur les anodes. Au contraire, avec le procédé indiqué, ce dégagement ne se produit nullement tant que le bain renferme une quantité d'oxyde de zinc suffisante et que l'opération est sagement conduite.

Dépôts électrolytiques de zinc. — Le nom de galvanisation que l'on croirait devoir s'appliquer seulement aux dépôts effectués par l'action du courant électrique est, en réalité, relatif à toute opération permettant de recouvrir le fer préalablement décapé d'une couche de zinc, quel que soit le procédé employé.

La galvanisation à chaud s'obtient en plongeant l'objet à recouvrir de zinc dans un bain de ce métal en fusion. Le procédé est excessivement bon marché, mais il possède de nombreux inconvénients : la couche obtenue est cristalline, irrégulière et grossière et l'altération du bain se produit très rapidement ; d'autre part, la galvanisation à chaud exige l'emploi d'une quantité de

métal relativement grande dont on remplit la cuve et une forte dépense de sel ammoniac dont on recouvre le zinc en fusion pour éviter que celui-ci ne s'oxyde rapidement à l'air, une fois fondu.

C'est pour parer à tous ces inconvénients qu'on a cherché à remplacer ce procédé par la galvanisation à froid opérée électrolytiquement. L'opération est très simple : elle consiste à faire passer à travers une solution convenablement préparée d'un sel de zinc un courant électrique qui la décompose ; l'électrode négative de la source d'énergie est reliée avec les objets à galvaniser formant cathode et plongeant dans le liquide, tandis que l'électrode positive communique avec des plaques de zinc formant cathode et destinées à remplacer, dans la solution électrolysée, le zinc qui se dépose sur les objets à recouvrir de ce métal.

On s'est beaucoup occupé, en ces derniers temps, de l'électro-zincage, principalement en France et en Angleterre, et cette industrie tend également à se répandre aujourd'hui dans différentes contrées industrielles de l'Amérique. Son extension est du reste si rapide que la plupart des objets galvanisés dans le commerce le sont par la nouvelle méthode. Les Anglais l'ont appliquée aux rivets et aux clous ainsi qu'aux tubes en acier servant à la construction des générateurs pour la Marine. Il en est de même en France et la plupart des chaudières mises sur les chantiers par les grands constructeurs sont électro-galvanisées.

Ces procédés sont connus depuis 1895, mais ce n'est que depuis peu qu'on a pu se rendre compte des qualités avantageuses des dépôts de zinc électrolytique. Il faut d'abord remarquer que le zinc précipité pendant l'électrolyse, même en couche très mince, présente des irrégularités et des solutions de continuité aux endroits du métal où se trouvent des pailles ou des craquelures ; il est donc facile de contrôler la qualité des pièces à recevoir, les défauts de leur surface en ressortant davantage. C'est pour cette raison que la Marine française et l'Amirauté anglaise exigent l'électro-zincage des tubes de chaudières servant à la construction des bâtiments marins.

Marche de l'opération. — Différents procédés employés. — La première opération à effectuer pour recouvrir le fer d'une couche

de zinc par électrolyse consiste à le décaper soigneusement. Mais le décapage est toujours très délicat, ce métal étant, en effet, recouvert, la plupart du temps, par une pellicule d'oxyde, excessivement adhérente et dure, sur laquelle les agents chimiques et mécaniques ne peuvent que difficilement exercer leur action.

Dans les petites installations, le décapage se fait à la main, soit au sable, soit aux acides; dans les grandes installations, on emploie le décapage aux acides ou le décapage au sable et à l'air comprimé.

1° *Procédé Cowper-Coles.* — Dans ce procédé, les objets en fer, toujours recouverts d'une couche graisseuse provenant soit des machines soit du transport, sont d'abord soigneusement débarrassés de ces corps gras; on y parvient en les trempant dans un bain chaud de soude caustique à 10 p. 100 environ. Pour le décapage, on se sert d'acide sulfurique à 7°,5 Baumé et ensuite de sable fin de quartz.

Dès que les objets sont entièrement polis et décapés, on enlève immédiatement tout l'acide qui adhère à la surface du métal, car, en très peu de temps une couche d'oxyde, d'abord verdâtre, puis jaunâtre se formerait et il faut l'éviter de toutes façons.

Pour arriver à ce résultat, il ne suffit pas de passer les objets décapés dans de l'eau pure, mais il convient de les rincer sous le jet à forte pression d'une pomme d'arrosoir, puis par agitation prolongée dans de l'eau courante. Comme les objets en fer ont une tendance à s'oxyder même dans l'eau pure, il est toujours préférable de se servir, pour effectuer ce dernier lavage, d'une eau contenant environ 20 p. 100 d'ammoniaque.

Dans le procédé Cowper-Coles et Walker, on se sert d'un électrolyte alcalin en combinaison avec du zinc dans un état de fine division et maintenu suspendu ou dispersé dans l'électrolyte; cette addition de zinc a pour but d'obtenir un dépôt de métal plus considérable que le dépôt théorique.

Lorsque l'opération est terminée, les objets galvanisés ont une couleur presque blanche qui se conserve très longtemps et qui contraste avantageusement avec les dépôts effectués par les méthodes non électrolytiques.

Le décapage par les acides étant une opération longue et coûteuse et les battitures (oxyde noir) ne se détachant que très lentement par ce procédé, on remédie à ces inconvénients en se servant de l'appareil représenté par la fig, 222. Cet appareil (collecteur magnétique de battitures) n'est autre chose qu'un électro-aimant muni de points conséquents, dans le but d'étendre aussi loin que possible son champ magnétique. Pour le faire fonctionner, il suffit de le relier au circuit d'électrolyse et de le promener ensuite dans les cuves de décapage : il réunit ainsi les écailles en suspension et celles qui ne sont que peu adhérentes. De cette façon, on réalise une grande économie, les battitures ne pouvant plus se dissoudre dans l'acide et l'opération s'effectuant avec une grande rapidité.

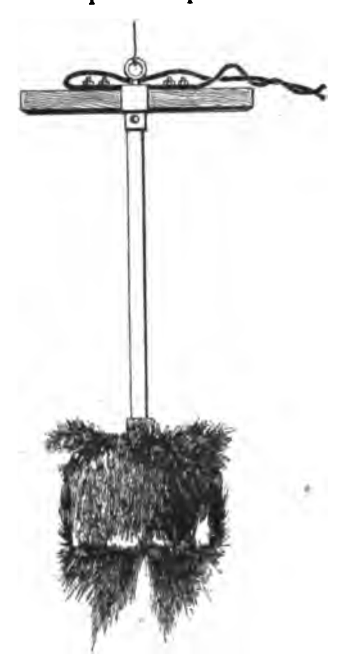


Fig. 222. — Collecteur d'écailles (système Cowper-Coles).

2° *Procédé Gabrau.* — Gabrau a imaginé un procédé qui se rapproche assez du précédent et qui permet d'obtenir des dépôts rapides de zinc. L'électrolyte qui donne les meilleurs résultats comprend du sulfate de zinc, de l'acide sulfurique à 24° Baumé et de l'eau dans les proportions suivantes :

Sulfate de zinc	1 200	parties
Acide sulfurique	60	—
Eau	6 000	—

Avec cet électrolyte et des densités de courant variant de 2 à 3 ampères par décimètre carré, on peut obtenir des dépôts de zinc solides et clairs, la tension étant de 1,5 à 2,5 volts pendant la marche de l'opération. Si l'on porte la densité à 6 ampères par décimètre carré et le voltage à 9 ou 10 volts, la qualité du dépôt n'est pas diminuée : il se forme sur les bords de la cathode des cristaux de zinc, mais cela n'empêche pas cette dernière de se

recouvrir d'une couche de zinc claire et adhérente. Pour opérer avec une densité de courant plus grande, il faut faire circuler rapidement l'électrolyte.

L'appareil utilisé par M. Gabrau pour la galvanisation des grosses pièces, telles que les réservoirs en tôle ou les coques de bateaux, se compose d'un récipient en plomb ayant à peu près la forme d'une coupe et dont les bords sont garnis d'un bandage de caoutchouc; ce récipient, qui est destiné à contenir la solution électrolytique, est muni de deux tubulures destinées, l'une à l'entrée, l'autre à la sortie du liquide. Les anodes sont constituées par des cylindres de zinc fixés au fond du récipient relié par un câble au pôle positif de la source d'énergie électrique. La densité de courant atteint 80 ampères par décimètre carré et la tension, environ 50 volts.

Cet appareil est destiné principalement à la galvanisation, après pose, des têtes de rivets sur les coques de bateaux dont les tôles ont été galvanisées dans une précédente opération.

3° *Procédé Wagner.* — Le but principal de ce procédé est de galvaniser les objets en fer sans qu'il soit nécessaire de les plonger dans un bain. Pour cela, l'objet, après avoir été préalablement humidifié d'une façon convenable, est fixé à l'un des pôles d'une source d'énergie électrique tandis qu'on promène son autre pôle sur la surface de l'objet à galvaniser jusqu'à ce que le dépôt ait l'épaisseur désirée. Le pôle mobile est constitué par une plaque de zinc recouverte de flanelle d'un côté, et de l'autre munie d'un manche auquel est attaché le fil conducteur amenant le courant. La flanelle est imbibée d'une solution de sel de zinc, soit par immersions intermittentes, soit par un courant constant. Dans ce dernier cas, la plaque de zinc est percée de trous et le liquide arrive par le manche qui est creux.

Lorsque la surface des objets à galvaniser présente une forme irrégulière, on ne peut plus faire usage d'une plaque de zinc pour former le dépôt, car elle n'atteindrait que les parties en saillie, mais on se sert alors d'un pinceau, composé de bandes de tôle galvanisée ou mieux de zinc ; le tout est consolidé à l'aide d'un feutrage et l'extrémité des bandes est pincée par une borne qui

sert également à fixer le conducteur établissant la communication électrique avec la source d'énergie.

Le dépôt que l'on obtient ainsi est remarquable par son beau poli et sa solidité; on peut du reste lui donner l'épaisseur que l'on désire en augmentant la durée de l'opération.

4° *Procédé Paweck.* — Un perfectionnement récent a été introduit par Paweck à la galvanisation électrolytique du fer et il consiste à employer, dans le bain, un mélange d'acide borique et de borates additionnés de sulfate d'ammonium ou d'autres sels alcalins.

Les objets à recouvrir de zinc sont introduits dans un cylindre perforé, qui est monté sur un axe horizontal, de sorte qu'il peut être mis en mouvement dans l'électrolyte, tout en restant en contact avec le pôle négatif de la pile. Si l'on doit effectuer la galvanisation d'objets un peu volumineux, on les suspend dans le bain tout en les maintenant dans une position fixe, les anodes disposées sur un axe vertical étant seules mises en mouvement.

Le caractère distinctif de ce procédé consiste donc dans l'emploi d'acide borique et de borates, l'emploi de cylindres perforés tournants et la mise en circulation rapide du liquide électrolytique au moyen de pièces mobiles.

5° *Procédé Watt.* — Dans ce procédé, le cyanure de potassium entre comme dissolvant, mais la méthode pratique d'expérimentation est très compliquée ainsi qu'on peut en juger par les lignes qui suivent.

On dissout d'abord 7 kilogrammes de cyanure commercial dans 100 litres d'eau distillée et l'on verse dans la solution 2.500 kilogrammes d'ammoniaque concentrée. Après avoir bien agité et mélangé le tout, on place plusieurs vases poreux dans le liquide et l'on verse dans chacun autant de solution concentrée de cyanure de potassium qu'il en faut pour que le niveau soit le même que dans le vase extérieur. C'est dans ces vases poreux que l'on place les fils de fer ou de cuivre à galvaniser, lesquels sont reliés au pôle négatif d'une pile.

Dans la solution de cyanure de potassium et d'ammoniaque, on place des morceaux de zinc laminé de bonne qualité, décapés à

l'acide chlorhydrique et on les met en communication électrique avec le pôle positif de la pile. On fait alors passer le courant jusqu'à ce que la solution de cyanure alcalin et d'ammoniaque ait pris environ deux kilogrammes de zinc, puis on enlève les zincs et les vases poreux, on dissout 2 kilogrammes et demi de carbonate de potasse dans une partie de la solution précédente et l'on réunit le tout, en ayant soin d'agiter afin que le mélange s'effectue convenablement. Le bain est alors prêt à être utilisé, les électrodes étant constituées par du zinc laminé.

6° *Bain Pearson et Sire.* — Le bain suivant qui est très économique et qui n'offre pas les inconvénients du précédent au point de vue de l'hygiène, comprend de l'alun, de l'eau et de l'oxyde de zinc mélangés dans les proportions ci-dessous indiquées :

Eau	100 parties
Alun	10 —
Oxyde de zinc	1 —

Dans ce bain, le dépôt de zinc peut s'effectuer assez rapidement, en principe, et on peut lui appliquer un courant assez intense ; mais le dégagement abondant d'hydrogène vient gêner considérablement l'opération et nuire à la qualité du dépôt ; du reste, en dépassant le régime de 1 ampère par décimètre carré de cathode, le zinc précipité devient pulvérulent et il n'est pas adhérent.

7° *Procédé Heathfield et Rawson.* — Dans ce procédé, pour obtenir une solution de zinc pouvant servir d'électrolyte, on précipite, hors d'une solution d'un sel de zinc de l'oxyde de zinc hydraté. Après avoir lavé convenablement l'oxyde précipité, on dissout ce dernier dans de la potasse ou de la soude. En mettant du zinc en contact avec du fer dans une solution alcaline, cette dernière peut être suffisamment imprégnée de zinc pour agir comme électrolyte sans dissoudre d'abord l'oxyde hydraté. Dans une solution ainsi enrichie, on peut opérer des dépôts électrolytiques avec une intensité de courant suffisamment grande, sans qu'il y ait à craindre la formation d'une grande quantité d'oxygène.

Pour traiter les petits objets, MM. Heathfield et Rawson ont

construit un appareil qui comprend un tambour rotatif contenant le liquide électrolytique et un métal de cathode pour recevoir le dépôt. L'anode est centrale et elle est isolée du tambour quoique reliée au pôle positif de la source d'électricité : elle peut consister en une série de disques de zinc ou en un cylindre perforé contenant des fragments de ce métal.

Usages industriels du zinc. — La fabrication électrochimique du zinc présente une grande importance, et elle sera véritablement intéressante le jour où elle pourra rivaliser avec les procédés actuels, à cause des nombreux emplois auxquels le zinc est destiné aujourd'hui. Il sert en effet tout d'abord pour la couverture des toits, pour fabriquer des gouttières, des bassins et des baignoires. Le zinc amalgamé sert de pôle positif dans un grand nombre de piles électriques. Pulvérisé, il est employé dans les feux d'artifice pour produire des étincelles brillantes. En outre, il entre dans la composition d'un grand nombre d'alliages : le maillechort est composé de zinc, de cuivre et de nickel ; le laiton ou cuivre jaune est un alliage de cuivre et de zinc ; les pièces de monnaie française en bronze comprennent 1 p. 100 de zinc. Malheureusement on ne peut utiliser ce métal pour les ustensiles de cuisine, parce qu'en présence du sel marin et des acides, il se transforme chimiquement et donne naissance à des sels vénéneux.

Aux usines de Duisberg, on fabrique aujourd'hui électrochimiquement le zinc en précipitant ce métal sous forme de plaques à la fois denses et épaisses. Le zinc employé provient d'un grillage de résidus de minerais sulfurés, qui a pour but d'élever la teneur en zinc à 50 p. 100. Une fois enrichi, ce produit est soumis à une lixiviation puis à une opération d'électrolyse dans des récipients renfermant le sel de zinc en solution aqueuse.

La méthode employée ne diffère pas en principe de celles qui ont été précédemment indiquées : le sel de zinc décomposé par le courant abandonne son métal au pôle négatif sous forme d'un précipité qu'il est facile de recueillir. Actuellement, les usines de Duisberg produisent à peu près 90 000 kilogrammes de zinc électrolytique par mois.

Plomb. — On connaît dans la nature un grand nombre de composés de plomb, principalement des sulfures, des carbonates, des phosphates et des arséniates. Le principal minerai de plomb est le sulfure ou *galène*, que l'on rencontre en abondance dans les terrains anciens, en Angleterre, en Allemagne, en Espagne, en Algérie et en France, principalement dans le Finistère, le Puy-de-Dôme et la Lozère. Le carbonate naturel ou *cérusite* est plus rare, mais on l'exploite cependant chaque fois qu'on le rencontre, car son traitement est fort simple : il consiste à calciner le minerai avec du charbon dans un espèce de four à manche ; le plomb se rassemble à l'état métallique dans un creuset.

La méthode par *réduction* consiste, comme son nom l'indique, à réduire le sulfure de plomb par le fer qui passe à l'état de sulfure, d'après l'équation chimique suivante :

$$PbS + Fe = FeS + Pb.$$

Industriellement, cette réduction s'opère en formant un mélange de minerai, de scories plombeuses, de débris de sole et de fonte grenaillée que l'on soumet à une fusion dans un fourneau à cuve constitué par deux cônes et ayant de 6 à 7 mètres de haut et 1 mètre environ dans sa plus grande largeur. Un creuset, situé au bas de la cuve et dont la partie inférieure est formée de deux pierres de grès disposées en gouttières, reçoit un mélange d'argile et de charbon fortement tassé, formant cavité et s'avançant en dehors du fourneau. Quant aux produits liquides qui sont contenus dans le creuset, ils sont constitués principalement par du plomb surmonté d'un mélange de sulfures de plomb, de cuivre et de fer qu'on soumettra plus tard à un traitement analogue.

La méthode par grillage et *réaction* repose sur la décomposition du sulfure de plomb au contact de l'oxyde et du sulfate de plomb. Le minerai est d'abord chauffé au rouge sombre sur la sole d'un four à réverbère, tandis que de l'air arrivant par des ouvertures latérales en détermine le grillage et transforme une partie du sulfure en oxyde et en sulfate, avec dégagement d'anhydride sulfureux. L'oxyde et le sulfate, réagissant sur le sulfure, donnent de

l'anhydride sulfureux et du plomb métallique, d'après les réactions suivantes :

$$2PbO + PbS = SO^2 + 3Pb;$$
$$SO^4Pb + PbS = 2SO^2 + 2Pb.$$

Mais comme, au cours de cette double réaction, le sulfure et le sulfate ne se trouvent pas exactement dans les proportions nécessaires pour cette opération, il reste avec le plomb un sous-sulfure Pb^2S, doué d'une grande fusibilité et qu'on sépare ensuite du métal : il porte le nom de matte.

Il arrive parfois que le plomb ainsi extrait ne contient pas d'argent; on peut alors le livrer immédiatement au commerce. Mais cela est un cas très rare et, en général, le *plomb d'œuvre* a besoin d'être affiné pour en extraire l'argent. Les procédés chimiques ordinaires pour arriver à ce résultat sont variés, mais ils se ramènent à trois : l'affinage par cristallisation, la séparation des deux métaux par la coupellation et la désargentation par le zinc. Quant au plomb chimiquement pur, on l'obtient par la calcination de l'acétate de plomb pur avec du charbon de sucre.

Le plomb est un métal de couleur gris bleuâtre et très brillant lorsqu'il est fraîchement coupé. Il fond à la température de 325° et donne au rouge des vapeurs sensibles. Il est doué d'une grande malléabilité et ne s'écrouit ni par le laminage ni par le martelage; il est très mou, car on peut facilement le couper au couteau et le rayer avec l'ongle ; il laisse une trace grise sur le papier.

Au point de vue chimique, le plomb est assez oxydable, même à la température ordinaire, car il ternit rapidement au contact de l'air, par suite de la formation d'une couche de sous-oxyde Pb^2O ; chauffé un peu au-dessus de son point de fusion, il se recouvre d'une pellicule irisée qui, en absorbant peu à peu l'oxygène de l'air, se transforme en protoxyde PbO, composé amorphe, pulvérulent et de couleur jaune : c'est le massicot. Si la température s'élève encore, ce massicot entre en fusion et donne par cristallisation des petites écailles de litharge, composé ayant la même composition que le massicot.

Tous les acides n'attaquent pas également le plomb : l'acide chlorhydrique gazeux et sa dissolution concentrée agissent sur le

métal, tandis que l'acide sulfurique étendu n'a aucune action sur lui. C'est pour cela qu'on effectue la préparation de l'acide sulfurique dans des chambres de plomb, mais on ne peut la terminer, par concentration, dans ces mêmes chambres, l'acide dense attaquant ce métal à chaud en donnant du gaz sulfureux et du sulfate de plomb. L'acide nitrique dissout facilement le plomb en donnant du nitrate de plomb, avec dégagement de vapeurs rutilantes.

Un des principaux inconvénients du plomb, relativement à son emploi dans les travaux industriels, est qu'il est très vénéneux; les ouvriers qui manient ce métal, tels par exemple que les plombiers, les étameurs, les peintres, ceux qui préparent la céruse et le minium, ne tardent pas à en ressentir sa détestable influence. Dans les empoisonnements aigus, on se sert de sulfate de magnésie et dans l'empoisonnement lent, de soufre ou de lait.

Quant aux usages du plomb, nous n'avons pas à les décrire tous, car ils sont extrêmement nombreux. Le plomb entre dans la composition des caractères d'imprimerie, dans l'alliage des mesures de capacité; réduit en feuilles minces, il est employé pour la couverture des toits, pour former les accumulateurs et les plombs fusibles des canalisations électriques. Les conduites d'eau et de gaz d'éclairage sont, la plupart du temps, fabriquées avec ce métal. En trempant des cylindres ou des lames de tôle de fer dans un bain de plomb fondu, on obtient des objets qui sont plus légers que s'ils étaient constitués uniquement par du plomb, à égalité de volume, bien entendu, et plus durables que s'ils étaient formés seulement de fer.

Préparation industrielle du plomb par électrolyse. — C'est Becquerel qui, en 1854, préconisa le premier l'emploi du courant électrique par le traitement des minerais de plomb argentifère, mais il n'avait en vue que l'obtention directe de l'argent à l'état métallique, le plomb restant dans la solution électrolytique sous forme de sulfate ou de chlorure que l'on décomposait ensuite pour obtenir le métal. Son procédé consistait à faire d'abord subir aux minerais une préparation telle que les combinaisons d'argent et de plomb produites soient solubles dans une solution de sel marin

complètement saturée, ces combinaisons étant le chlorure d'argent et le sulfate de plomb. Une fois la solution clarifiée, on l'écoule dans des cuves en bois, où l'on produit la décomposition des sels métalliques avec des couples formés de lames de zinc et de fer-blanc, ou de cuivre, ou encore d'amas de charbon bien recuit; d'après l'inventeur, on pouvait également se servir de couples formés de plaques de plomb et des mêmes éléments électro-négatifs.

Les essais ont été affectués avec des quantités de minerais variant entre 100 grammes et 1 000 kilogrammes et les quantités d'argent recueillies en vingt-quatre heures s'élevaient de quelques décigrammes à 1 ou 2 kilogrammes. Lorsqu'on se sert de plaques de plomb, il ne reste dans l'eau salée, après plusieurs opérations, que du chlorure et du sulfate de plomb que l'on décompose ensuite par la chaux.

D'après les résultats annoncés, on aurait pu ainsi traiter avec succès, par cette méthode, environ 20 tonnes de minerai provenant du Mexique, du Pérou, du Chili, de la Sibérie, de Freiberg et de différents gisements français, mais le procédé n'a pas été utilisé ailleurs que dans les usines d'expérimentation.

Le procédé de Lyte, qui est beaucoup plus récent, car il date de 1893, consiste à transformer d'abord le plomb en chlorure, puis à électrolyser ensuite celui-ci à l'état fondu. Le plomb brut fondu est, pour cela, transformé en oxyde dans un convertisseur par insufflation d'air, puis l'oxyde est broyé dans un moulin en grès avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il soit complètement passé à l'état de chlorure. Les autres chlorures, qui se forment en même temps, tels que ceux d'argent, par exemple, sont extraits de la masse de chlorure de plomb au moyen d'acide chlorhydrique concentré ou de lessive de sel. Le chlorure de plomb, une fois lavé et convenablement desséché, est électrolysé dans un appareil qui n'a pour lui que sa simplicité, car les résultats auxquels il permet d'arriver sont bien peu satisfaisants : l'électrolyseur est toujours de courte durée et cela provient probablement du peu de résistance des parois de la cuve servant à contenir le chlorure fondu.

On peut facilement cependant obtenir du plomb métallique

par l'électrolyse du chlorure de plomb fondu en se servant du dispositif que nous avons déjà indiqué pour la préparation du magnésium. L'appareil ne présente pas de différence sensible avec celui qui a été décrit à ce sujet. Il n'est pas nécessaire que l'écran d'asbeste pénètre jusqu'au fond du vase ; il suffit qu'il plonge de 1 centimètre environ dans le bain pour empêcher la mousse produite par le dégagement du chlore d'atteindre la cathode. Le plomb liquide se forme en culot au fond du creuset. Une fois l'opération achevée, le contenu du creuset est coulé dans un moule et, après solidification, on le pèse ; on prend note également des différences de potentiel aux bornes correspondant à des courants différents. On peut de cette manière se rendre compte, d'une façon rigoureuse, du rendement en plomb, du sel fondu, comparativement à la dépense d'énergie électrique qui entre en jeu pour la décomposition du chlorure.

Les différents procédés que nous allons maintenant passer en revue présentent un certain intérêt et plusieurs d'entre eux ont déjà été appliqués dans l'industrie. Les uns s'appliquent au traitement direct du minerai, les autres concernent l'électrolyse des sels dissous ou fondus de plomb, d'autres enfin se rapportent à la réduction électrolytique des composés oxygénés de ce métal.

Réduction électrolytique des minerais de plomb. — Procédé Salom ou de la « Electrical Lead Reduction C° ». — Le procédé Salom pour l'extraction directe du plomb de ses minerais sulfurés consiste à utiliser le sulfure de plomb comme cathode dans un bain acide. L'hydrogène libéré se combine avec le soufre pour donner de l'hydrogène sulfuré gazeux, tandis que le sulfure de plomb se transforme en plomb spongieux.

La fonderie de plomb de la « Electrical Lead Reduction C° » qui actuellement extrait de la galène riche, par le procédé Salom, un métal assez pur pour recevoir des utilisations immédiates, utilise dans ce but une force motrice de 500 chevaux environ provenant des usines tributaires du Niagara.

Le minerai très finement pulvérisé et enrichi par un traitement magnétique jusqu'au titre de 83 p. 100 de métal, est d'abord étendu sous une épaisseur M (fig. 223) de 3 centimètres environ

dans le fond de larges cuvettes C en plomb antimonié ayant 40 centimètres de diamètre au fond et 50 centimètres au bord supérieur, avec 15 centimètres de profondeur. On empile environ douze de ces cuvettes les unes sur les autres, en les séparant par des rondelles de caoutchouc C et par des taquets isolants J, puis on garnit l'espace vide laissé entre elles par de l'acide sulfurique à 10 p. 100. La cuvette la plus élevée n'est point remplie complètement de liquide et elle communique avec le pôle positif de la source d'énergie électrique, tandis que la cuvette inférieure est reliée au pôle négatif. Le courant passe ainsi de l'une à

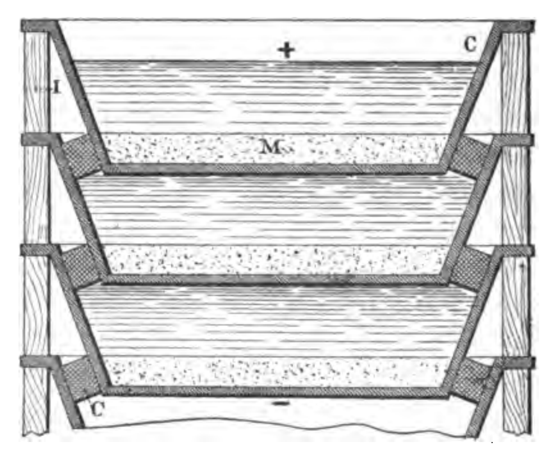


Fig. 223. — Appareil Salom pour la préparation électrolytique du plomb.

l'autre, en traversant l'acide et la galène sur toute la hauteur de l'appareil. On peut comparer celui-ci à une suite de récipients accouplés en série, le fond de chaque cuvette, sur sa face interne en contact avec la galène, servant de cathode et, sur sa face externe, servant d'anode.

Pendant l'opération électrolytique, l'hydrogène provenant de la dissociation de l'eau acidulée se dégage sur le minerai sulfuré lui-même, lui enlève le soufre qu'il contient et laisse le plomb métallique dans l'appareil. Ceci se passe d'après l'équation suivante :

$$PbS + 2H = H^2S + Pb.$$

On peut se rendre compte que cette application originale de la

réduction électrolytique est très simple, car elle ne nécessite point le transport du métal de l'anode à la cathode ni la dissolution de celui-ci par des acides qui demandent ensuite la décomposition du sel résultant pour l'obtention du métal.

Dans le procédé Salom, la couche de matière soumise à cette réduction se gonfle jusqu'à tripler de volume, à la fin de l'opération : celle-ci dure cinq jours environ, pendant lesquels on maintient une intensité de 33 ampères. La masse que l'on obtient ainsi renferme encore de 0,8 à 0,13 p. 100 de soufre et d'autres impuretés provenant du minerai. Pour la purifier, on la lave sur une table inclinée et, de cette façon, on obtient facilement la séparation de la gangue et des sulfures étrangers. Pour compléter cette purification, on oxyde le métal au four à réverbère, puis on réduit la litharge obtenue par le charbon, après lui avoir fait subir également un lavage.

Quant au mélange gazeux d'hydrogène sulfuré, d'hydrogène et d'oxygène qui s'échappe de chaque électrolyseur pendant l'opération, il est aspiré dans une tuyauterie spéciale en plomb ; par une combustion soigneusement réglée, il restitue le soufre qu'il contient ; cette quantité de soufre obtenue varie avec le degré de transformation que possède le sulfure de plomb traité : en règle générale, elle est maxima dans les vingt-quatre premières heures qui suivent la mise en marche et elle diminue ensuite.

La différence de potentiel, entre deux cuvettes superposées, est de 3 volts environ ; quatre piles d'électrolyseurs sont reliées en série, les génératrices donnant 125 volts. L'usine qui utilise ce procédé compte 220 de ces piles, traitant 10 tonnes de plomb par jour, c'est-à-dire donnant par cheval-heure environ 900 grammes de plomb. L'énergie électrique nécessaire y est apportée des stations hydrauliques, en courant alternatif de 225 volts, jusqu'à deux moteurs Westinghouse de 300 chevaux, qui maintiennent le voltage nécessaire aux bornes des séries d'électrolyseurs.

D'après M. Izart, le point faible de ce procédé est tout d'abord la nécessité d'opérer sur de la galène très pure, ce qui ne se rencontre pas toujours dans la nature, et ensuite l'obtention du plomb spongieux ; cette éponge, en s'oxydant, donne de grandes pertes à la fusion, sous forme de crasses qui ne coulent pas facile-

ment. Aussi le produit obtenu convient-il spécialement à la préparation des composés oxydés ou carbonatés du plomb, tels que le minium, la litharge et la céruse.

Raffinage électrolytique du plomb. — Le raffinage du plomb-d'œuvre au moyen de l'électricité paraît propre à un grand avenir et ne pas se heurter, comme la réduction cathodique, à des difficultés presque insurmontables. On sait, en effet, qu'il est à comparer, non pas à la fonte des minerais de plomb, mais à l'une des opérations les plus longues et les plus délicates de la métallurgie : nous voulons parler de la désargentation des plombs d'œuvre suivie de la coupellation. La désargentation comprend toujours une suite d'opérations très minutieuses et le prix de revient de la tonne n'est guère inférieur à 60 francs.

Ces conditions rendent possible la réalisation d'un procédé de raffinage électrolytique qui doit cependant aller à l'encontre de deux difficultés : 1° la recherche d'un électrolyte convenable, c'est-à-dire d'un sel soluble de plomb de stabilité chimique suffisante ; 2° l'obtention d'un plomb suffisamment compact et ne présentant pas trace de cristallisation, tout en étant aussi éloigné que possible de la forme spongieuse.

1° *Procédé Keith : électrolyse du sulfate de plomb*. — Dans le procédé Keith, qui a été exploité par l' « Electro-metal Refi-

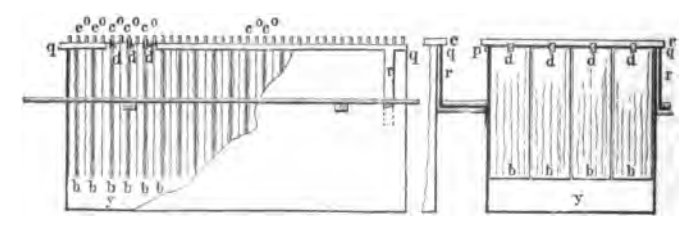


Fig. 224 et 225. — Appareil Keith pour le raffinage électrolytique du plomb (coupes longitudinale et transversale d'une cellule à électrolyse).

ning C° », de New-York, le plomb d'œuvre est coulé en plaques que l'on suspend (fig. 224 et 225) à des traverses métalliques *d b* reliées au pôle positif *q* d'une dynamo. Entre ces plaques, se placent les cathodes *v* formées de lames minces en plomb pur et communiquant avec le pôle négatif de la machine généra-

trice. Les bacs d'électrolyse, qui sont en tôle ou en bois, sont remplis d'une solution de sulfate de plomb dans de l'acétate de soude. Les métaux positifs par rapport au plomb, tels que le fer et le zinc, restent presque complètement en solution et ne se précipitent qu'à l'état d'oxydes faciles à séparer à la refonte du métal.

Lorsque le courant traverse l'électrolyte, le sulfate de plomb est décomposé : le plomb se porte sur la cathode et l'acide sur l'anode où il provoque la dissolution du plomb, du fer et du zinc du métal à affiner.

Les résultats obtenus par opération sont, d'après M. Keith, les suivants : avec 48 cuves renfermant chacune 50 anodes pesant environ 16 kilogrammes, la production s'élève à 10 tonnes par vingt-quatre heures, en utilisant une puissance de 12 chevaux.

Les boues que l'on recueille dans les sacs de mousseline entourant les anodes sont fondues avec du nitrate de soude et du borax : l'argent reste à l'état métallique, l'arsenic et l'antimoine passent à l'état d'arséniate et d'antimoniate de soude, tandis que le fer et le cuivre restent dans cette scorie.

Le plomb que l'on obtient par cette méthode se présente sous forme cristalline, se détache continuellement des cathodes et tombe au fond des cuves. Introduit dans des moules, le métal est comprimé sous forme de gâteaux durs pouvant être utilisés avec avantage dans les fabriques d'accumulateurs. Mais pour les travaux métallurgiques ordinaires, une fusion préalable est nécessaire ; cette opération est évidemment un grave inconvénient dans l'application du procédé, car elle est très onéreuse, la fonte de plomb fournissant beaucoup de crasse qu'il est indispensable de soumettre à un traitement particulier.

En prenant pour liquide à électrolyser 6 litres d'une solution d'acétate de plomb contenant 77,92 gr. de métal par litre et acidulée avec 4 p. 100 d'acide acétique, la surface des électrodes étant de 13 000 millimètres carrés, M. Hampe a indiqué les résultats que l'on obtient dans ces conditions. Le plomb déposé sur la cathode n'est pas absolument pur et il contient particulièrement une certaine proportion de bismuth et des traces de cuivre, d'argent, d'étain et de zinc. La proportion centésimale de plomb

étant de 99,99297 p. 100, celle du bismuth est de 0,00305 p. 100 et celle du zinc de 0,0198 p. 100.

2° *Procédé Betts : électrolyse d'une solution de fluosilicate de plomb.* — L'objet de cette méthode est d'obtenir, par voie électrolytique, du plomb métallique pur ayant la densité et l'homogénéité du métal coulé : elle consiste à électrolyser une solution de fluosilicate de plomb avec une anode de plomb. On ajoute au besoin 2 p. 100 d'acide fluosilicique libre et un peu de gélatine, cette dernière substance ayant de plus pour but de rendre le dépôt compact, sans qu'il soit nécessaire de le comprimer.

On sait, en effet, qu'une solution de fluosilicate de plomb contenant un excès d'acide fluosilicique constitue un excellent électrolytique pour l'affinage du plomb ; cette solution est bonne conductrice du courant électrique, elle est d'une manipulation facile, elle ne se volatilise pas et ne s'altère pas pendant l'électrolyse. Lorsqu'on néglige d'ajouter de la gélatine à la solution, le dépôt de plomb obtenu consiste dans des cristaux plus ou moins homogènes s'accumulant sur l'anode et occasionnant finalement des courts-circuits. Mais si l'on ajoute une petite quantité de gélatine, la densité du plomb obtenu est supérieure à celle des cristaux passés sous les cylindres, à moins toutefois qu'on n'exerce sur eux une grande pression.

La Canadian Smelting Works C°, de Trail (British Columbia), possède une installation où l'affinage du plomb s'effectue par ce procédé. Cette installation comprend 28 bassins d'affinage contenant 22 anodes de plomb en lingots, exposées à l'action de l'électrolyte sur deux côtés et 23 cathodes de plomb en feuilles de faible épaisseur. Ces cathodes sont suspendues à des barres métalliques et reposent sur les bords des bassins. Le courant employé est de 10 à 20 ampères par 10 décimètres carrés de surface de cathode, sous une tension de 15 à 30 volts par élément. Avec des courants de plus haute intensité, le plomb devient dur et cassant en même temps qu'il prend une couleur blanchâtre et un éclat d'argent.

En général, le métal déposé est légèrement plus ferme que le plomb ordinaire, mais sa rigidité peut être modifiée à

volonté en faisant varier la densité du courant et la quantité de l'agent réducteur dans la solution.

La gélatine est le plus économique des réducteurs, dans le cas actuel, et aussi celui qui donne les meilleurs résultats ; on l'emploie généralement dans la proportion de 1 partie en poids pour 1 500 parties de solution. Tout appareil électrolytique convenablement aménagé peut du reste servir à la réalisation de ce procédé. On obtient ainsi du plomb raffiné à 99,997 p. 100, la production d'une tonne de plomb nécessitant l'emploi de 5,6 chevaux-jours. L'auteur estime que le raffinage d'une tonne de plomb revient à 3,25 francs environ. L'usine du Trail peut traiter près de 7 tonnes de métal par jour.

3° *Procédé Tommasi : préparation électrolytique du plomb spongieux.* — Nous décrirons plus loin (p. 476) l'appareil utilisé par M. Tommasi pour la préparation de l'étain spongieux. On peut sans presque modifier le mode de préparation obtenir avec le même appareil du plomb spongieux, mais il convient plus particulièrement à la désargentation des plombs d'œuvre. Pour cela, on effectue l'électrolyse d'une solution plombique de résistance électrique très faible et de composition telle qu'il ne se produit pas à l'anode de bioxyde de plomb. Cette solution est composée d'acétate de plomb additionné de substances diverses non connues. Le plomb argentifère lui-même constitue l'anode, tandis que la cathode est formée d'un disque métallique (fig. 226) inattaquable par la solution.

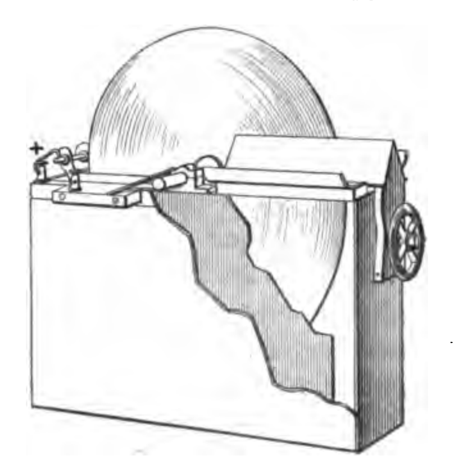


Fig. 226. — Electrolyseur Tommasi (vue extérieure).

Ce disque ne plonge qu'en partie dans le bain, de telle sorte que chacune de ses parties se trouve alternativement immergée ou non dans l'électrolyte. Par suite du mouvement de rotation qui

lui est imprimé, la partie immergée, à sa sortie du bain, passe entre deux frotteurs en forme de raclettes qui ont pour but, non seulement d'enlever le plomb spongieux au fur et à mesure de sa production, mais encore de dépolariser la surface du disque.

Lorsque le plomb employé comme anode renferme une certaine quantité d'argent, ce métal, étant insoluble dans le bain, se dépose dans le fond de la cuve où il peut être recueilli à l'aide d'un récipient disposé à cet effet. Des rigoles sont placées de part et d'autre des raclettes et peuvent ainsi recevoir le métal détaché du disque et l'amener dans un autre récipient où on le recueille en masse.

Ainsi préparé, le plomb électrolytique se présente sous l'aspect d'une masse spongieuse composée de petits cristaux légers, très plastiques et très nombreux. Le plomb, à cet état, constitue une excellente matière active pour les accumulateurs de n'importe quel système, car sa grande plasticité rend facile son application sur les électrodes et son extrême état de division en fait une substance éminemment propre à se transformer très rapidement en peroxyde de plomb sous l'influence du courant électrique, lors de la mise en marche de l'appareil.

Pour recueillir l'argent qui s'est déposé au fond du bain, on remonte le disque cathode au moyen d'un treuil, puis on enlève le récipient placé d'avance au fond de la cuve ; c'est dans ce récipient que se trouve l'argent : on le lave, on le sèche, puis on le fait fondre dans un creuset avec du nitrate de soude et un peu de borax ; il est enfin coulé en lingots et raffiné.

4° *Procédé Borchers : électrolyse de sels fondus.* — Pour effectuer le raffinage du plomb, Borchers s'est servi d'un appareil semblable à celui représenté par les fig. 227 à 229 et composé de trois parties en fonte : *a* et *k* sont des demi-cylindres placés horizontalement, dont l'un *a* est fermé à gauche et l'autre *k* à droite par une paroi frontale inclinée. La troisième partie *v*, un demi-anneau en fer creux, est muni sur sa surface extérieure de pièces saillantes qui donnent à la section de l'anneau la forme d'un T renversé. Ces trois parties sont complètement isolées électriquement les unes des autres. De l'eau est amenée à l'anneau creux au

moyen d'un tube *e* et elle peut ensuite s'écouler, si son passage à travers l'anneau venait à être empêché, par une conduite ménagée à cet effet, ou s'échapper par un trop-plein. Les tubes *r* et *p* ont pour but de régler le niveau des masses fondues dans le vase à décomposition et de permettre l'écoulement du métal une fois qu'il est séparé de son sel. Les gaz de la combustion circulent dans le canal *h* entourant le vase de fusion et servent en même temps à l'échauffer pendant le cours de l'opération électrolytique.



Fig. 227. — Appareil Borchers pour le raffinage électrolytique du plomb (vue supérieure).

Pour mettre en marche l'opération, on commence, avant même de chauffer, par faire passer un courant d'eau dans *v* afin que la réfrigération s'exerce aussi parfaitement que possible et l'on agit de même pendant toute la marche de l'expérience pour qu'elle ne soit pas interrompue. On verse alors du plomb dans les tubes *r* et *p*, une fois le chauffage établi, en quantité suffisante pour

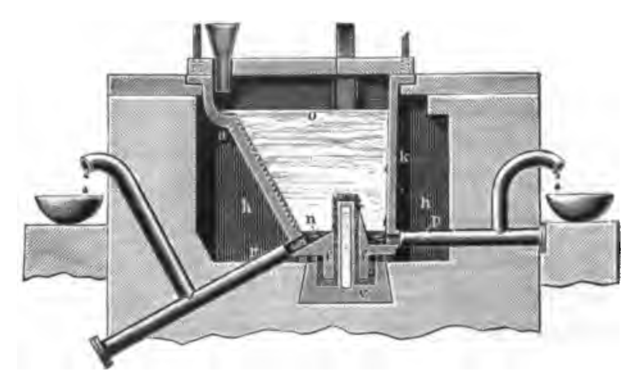


Fig. 228. — Appareil Borchers pour le raffinage électrolytique du plomb (coupe verticale-transversale).

que le métal pénètre dans les compartiments de la chaudière et

par-dessus, un mélange de chlorures alcalins en proportions moléculaires. Le courant arrive dans l'appareil au moyen des parois des compartiments *a* et *k* qui servent d'anode et de cathode.

On a soin, pendant l'opération, de maintenir le bain à l'état basique en l'additionnant d'oxychlorure de plomb et de chorures alcalins. Le plomb d'œuvre que l'on désire purifier est introduit dans le compartiment *a* : il ruisselle sur les gradins dont sont pourvues les parois du compartiment et il se dissout en majeure partie pendant sa marche descendante. Pendant ce temps, une

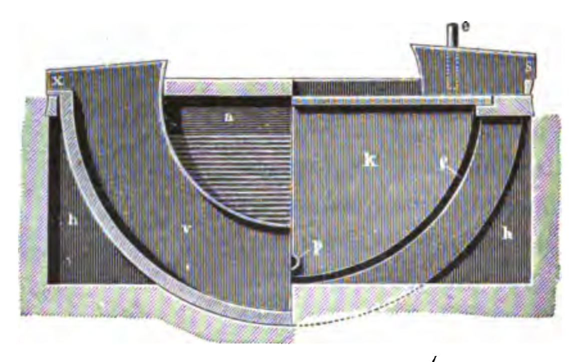


Fig. 229. — Appareil Borchers pour le raffinage électrolytique du plomb (coupe verticale-longitudinale et vue extérieure de la moitié droite de l'appareil).

quantité correspondante de plomb est mise en liberté dans le compartiment cathodique *k* par le passage du courant.

D'après Borchers, lorsque la densité du courant ne dépasse pas 10 ampères par décimètre carré, le plomb raffiné ne renferme que des traces de bismuth; lorsqu'on traite des plombs très pauvres en bismuth, le courant peut être porté à 60 ampères de densité. Dans le compartiment anodique, on recueille en même temps, un bismuth brut, renfermant une très faible quantité de plomb entraîné qu'il est ensute facile d'extraire par une simple fusion.

Par ce procédé, en employant une force électromotrice de 0,5 volt, on peut séparer environ 4,5 kilogrammes de plomb par cheval et par heure.

5° *Procédé Lodyguine : réduction électrolytique des oxydes de plomb.* — On cherchait depuis longtemps à tirer un parti avantageux des déchets de fabrication et d'utilisation des batteries d'ac-

cumulateurs usagées et cela a conduit M. Lodyguine à rechercher s'il ne serait pas possible d'extraire électriquement le plomb du peroxyde que renferme ces plaques au lieu d'être obligé de s'en défaire pour un prix souvent dérisoire.

Pour cela, il a effectué différents essais et il a reconnu que la composition la plus satisfaisante à employer était la suivante :

Peroxyde de plomb, PbO^2	200,0	grammes.
Chlorure de sodium, ClNa.	100,0	—
Acide sulfurique monohydraté, SO^4H^2. . .	131,5	—
Eau.	168,5	—

Ce mélange est introduit dans un vase ayant la disposition indiquée par la fig. 230, la partie liquide étant versée par-dessus et le tout brassé à l'aide d'un agitateur en verre. E et E′ sont

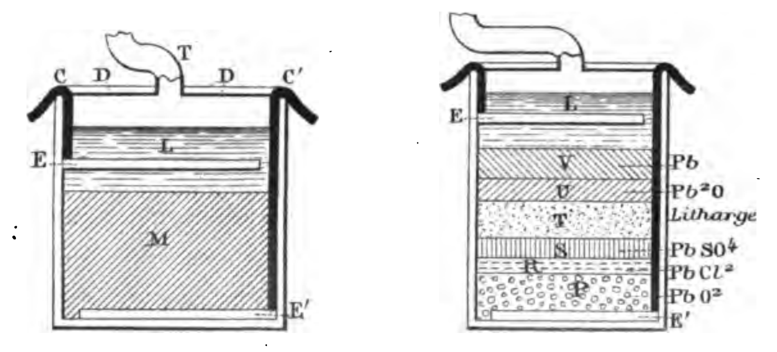


Fig. 230 et 231. — Dispositif Lodyguine pour la réduction électrolytique des oxydes de plomb.

les électrodes négative et positive, G et G′ les conducteurs isolés reliant les électrodes à la source d'énergie électrique, M le mélange en question, DD le couvercle placé à la partie supérieure de l'appareil et T un conduit traversant ce couvercle et servant à l'échappement des gaz formés au cours de l'opération.

Le chlore se dégage d'abord par la tubulure T, mais il s'arrête bientôt, l'acide sulfurique ne pouvant pas continuer à se substituer à l'acide chlorhydrique dans le chlorure de sodium tant que le courant électrique ne passe pas et que l'intervention de la chaleur ne se fait pas sentir. Mais, dès qu'on fait passer le courant dans le mélange, il se produit un violent dégagement de

chlore et il y a production de chlorure de plomb; puis il se forme aussi, en un certain point de la réaction, de la litharge, et finalement le mélange se transforme en une suite de couches superposées ayant la disposition représentée par la fig. 231. A la fin de l'expérience, il ne reste dans le vase que du plomb spongieux, résultant de la transformation complète du mélange.

En étudiant alors de plus près les conditions les plus avantageuses de l'expérience, M. Lodyguine a fait varier la densité du courant, chaque électrode ayant 1 décimètre carré de surface. Il a obtenu les résultats consignés dans le tableau ci-dessous:

DENSITÉ du courant en A : DM².	TENSION en volts.	PUISSANCE en watts.	MASSE en grammes.	TEMPS en heures.	MASSE spécifique en G : W.-H.
10	4,35	43,5	172,5	11,5	0,345
8	3,85	30,8	138	11,0	0,378
6	3,20	19,2	138	14,0	0.514
4	2,70	10,8	138	18,5	0,691
3	2,40	7,25	69	11,5	0,833
2	2,07	4,14	69	15,5	1,075
1	1,71	1,71	46	18,5	1,454
0,2	1,45	0,29	23	38,0	2,100

Pour une densité de courant de 0,2 ampère par décimètre carré, la masse spécifique de plomb déposée est donc, comme on le voit, de 2,1 grammes par watt-heure. Au taux de 2,1 grammes par watt-heure, il faudrait environ 480 kilowatts-heures pour extraire du peroxyde de plomb 1 000 kilogrammes de plomb métallique pur. En comptant le kilowatt-an à raison de 75 francs, on pourrait ainsi obtenir 1 000 kilogrammes de plomb pour 4,50 francs environ, sans tenir compte, bien entendu, du prix de revient de la matière première. Malgré cela, ce procédé est avantageux et il ne nécessite qu'un appareil de grande simplicité.

Dépôts électrolytiques de plomb. — On emploie peu l'électrolyse pour obtenir des dépôts de plomb sur les objets métalliques, attendu que le plomb est un métal de peu de valeur, qu'en outre, cela n'est pas très facile à réaliser économiquement et qu'enfin les

procédés ordinaires sont bien suffisants pour n'avoir pas besoin d'être modifiés.

Il existe cependant quelques méthodes permettant de déposer du plomb par électrolyse. On peut par exemple arriver à ce résultat en dissolvant de la litharge dans une solution de potasse caustique. Le plomb se dépose à la cathode, l'anode étant elle-même constituée par une lame de plomb, si l'on a soin d'ajouter de temps en temps de la litharge dans la dissolution de potasse caustique.

On peut de même employer un autre procédé : si l'on fait simplement dissoudre de l'acétate ou de l'azotate de plomb en se servant d'une solution peu concentrée et d'un faible courant, le plomb se dépose facilement. On peut employer un bain alcalin préparé en précipitant le plomb de l'acétate ou de l'azotate par la potasse, la soude ou l'ammoniaque et en dissolvant ce précipité dans du cyanure de potassium.

Roseleur à indiqué un procédé qui permet d'obtenir de belles colorations au moyen de préparations de sels de plomb et qui consiste à opérer de la manière suivante : après avoir laissé refroidir un bain de plombite de soude, on y plonge, attaché au pôle positif d'une source d'énergie électrique, l'objet à colorer, puis, saisissant l'anode, qui est constituée par du platine, on la plonge doucement dans la liqueur sans la mettre en contact avec l'objet. Celui-ci se nuance alors de diverses colorations, lesquelles ne sont dues sans doute qu'à des épaisseurs plus ou moins considérables d'acide plombique déposé.

Etain. — On ne connaît actuellement qu'un seul minerai d'étain exploitable (cassitérite ou bioxyde, SnO^2) constituant en certaines régions des gisements assez abondants, principalement en Angleterre, en Saxe, aux Indes, à la presqu'île de Malacca et à l'île de Banca.

Presque toujours, il se montre dans les filons qui traversent les roches granitiques ou dans les sables qui proviennent de la désagrégation de ces roches. En France, on ne le rencontre qu'en petites quantités, principalement à Vaubry, près de Limoges et sur la côte de Piriac, près de Nantes. Les principaux composés

qui l'accompagnent sont les sulfures et les arséniures de fer, de cuivre et de plomb.

L'étain est un métal blanc, dont l'éclat se rapproche de celui de l'argent; il est le plus fusible des métaux usuels, car il fond à la température de 233° ; sa densité est 7,3 et il n'est pas volatil dans les conditions ordinaires d'expérience. Il possède la curieuse propriété de se diviser en grains de très petites dimensions lorsqu'on le verse, à l'état fondu, dans une boîte sphérique en bois et qu'on agite vivement celle-ci. Il cristallise assez facilement par refroidissement de la masse fondue.

Au point de vue de ses emplois industriels, l'étain est doué d'une assez grande flexibilité; quand on le plie, il fait entendre un bruit particulier, désigné sous le nom de *cri* de l'étain et qui paraît provenir de ruptures de cristaux dans l'intérieur du métal. Il est très malléable et on peut le réduire facilement en lames minces; de même que le plomb, il ne s'écrouit pas dans cette opération, mais il reste au contraire mou et flexible, alors que la plupart des autres métaux se signalent par la propriété contraire. La ténacité de l'étain est un peu supérieure à celle du plomb.

Au point de vue chimique, l'étain est tétravalent. Il ne s'altère pas sensiblement à l'air froid, mais si on le chauffe à la température de 200° environ, il s'oxyde superficiellement en donnant un mélange d'oxyde stanneux et d'oxyde stannique. Il peut se combiner directement avec presque tous les métalloïdes. L'acide nitrique fumant ne l'attaque pas, mais l'acide du commerce réagit à froid sur lui avec dégagement de vapeurs rutilantes et formation d'un précipité blanc de nitrate stannique. L'acide ordinaire, étendu de 2 à 3 fois son volume d'eau, oxyde l'étain en donnant seulement quelques bulles d'oxyde azoteux, mais avec formation de nitrate d'ammoniaque et de nitrate stanneux soluble.

L'étain peut être presque considéré comme un métal précieux : sa consommation va sans cesse en augmentant et sa production, à partir des minerais, diminue au contraire chaque jour. Sa production est seulement de 80 000 tonnes environ alors que son emploi pour la soudure, la fabrication des fers-blancs et celle des alliages en nécessiteraient une bien plus grande extraction; cette faible quantité, extraite des mines actuelles, entraîne un prix élevé

du métal et oblige les consommateurs à économiser le produit qu'ils ont en mains.

On conçoit dès lors combien les efforts tentés dans le but de récupérer l'étain des déchets de fer-blanc ont dû être nombreux : l'opération du désématage présente un double intérêt, non seulement par la valeur de l'étain recueilli, mais aussi par le fait que les déchets désétamés qui, auparavant, n'avaient aucune valeur comme ferraille, peuvent être revendus comme tels aux usines s'occupant de la métallurgie du fer.

Autrefois, on désétamait chimiquement le fer en dissolvant l'étain dans un bain chaud de soude caustique ; on recueillait ainsi des sels d'étain utilisés comme mordants en teinture ; mais, par ce procédé, le désématage ne s'opère jamais complètement. Il faut donc avoir recours à une méthode électrolytique qui, seule et appliquée de différentes façons, permet de retirer du fer-blanc la presque totalité du métal précieux qui le recouvre en lui laissant toutes ses propriétés essentielles.

Considérations générales sur la fabrication électrolytique de l'étain. — On sait qu'il est facile d'obtenir des dépôts cristallisés de certains métaux en décomposant un de leurs sels par le courant électrique ; une dissolution de chlorure d'étain se prête particulièrement bien à la production de ces cristaux, car dès que le courant la traverse, on voit apparaître au pôle négatif de longues aiguilles cristallisées (fig. 232) qui ne sont autres que de l'étain métallique.



Fig. 232. — Production d'étain cristallisé au moyen de la décomposition du chlorure d'étain par le courant électrique.

Mais, ainsi que M. H. Fontaine l'a fait remarquer, les cristallisations de l'étain présentent un phénomène remarquable lorsqu'on effectue l'électrolyse du chlorure stanneux : les cristaux qui se déposent sur l'électrode négative s'accroissent si rapidement en longueur qu'ils s'étendent à travers tout le liquide et qu'ils

atteignent même l'électrode positive en quelques minutes. Avec une solution concentrée de chlorure, le courant électrique étant suffisamment intense et la cathode de petites dimensions, la masse des cristaux produits remplit rapidement toute la cuve en convergeant vers l'anode, et, au fur et à mesure qu'on éloigne celle-ci, on peut remarquer que les cristaux formés la suivent.

Si l'on désire obtenir de grands cristaux, on recouvre extérieurement une capsule de platine d'une couche de cire, en laissant le fond à découvert, cette capsule étant placée sur une lame de zinc amalgamée contenue dans un récipient de porcelaine. On remplit ensuite entièrement la capsule d'une solution de chlorure stanneux, tandis que dans le récipient extérieur, on dispose un certain volume de liquide acidulé au vingtième par de l'acide chlorhydrique, dont la hauteur dans le récipient est telle que les deux liquides viennent à être en contact par leur partie supérieure. Le courant électrique ainsi produit réduit le sel d'étain, et en peu de jours, on obtient des cristaux d'étain très développés qui, pour être bien conservés, doivent être lavés à grande eau et séchés ensuite rapidement.

Ces détails ne sont pas sans importance pour nous montrer quelles sont les difficultés qui sont à vaincre dans l'extraction électrolytique de l'étain au moyen de ses sels et nous sommes obligés d'admettre que, bien que les essais tentés dans la récupération de l'étain par l'électrolyse aient été nombreux, un petit nombre seulement ont abouti à une solution heureuse de la question.

Si, au lieu de désétamer simplement le fer-blanc en se servant de soude caustique de manière à en former un sel d'étain utilisé directement, on emploie le même bain en plaçant les déchets comme anode, le désématage ainsi réalisé par l'électrolyse sera complet, d'une part en mettant à nu la surface du fer et de l'autre en permettant de recueillir le métal intéressant, c'est-à-dire l'étain, sous forme d'une masse spongieuse qu'il sera ensuite facile de comprimer et de couler en pains pour pouvoir la livrer au commerce.

Les procédés de désématage électrolytique s'adressent principalement à l'extraction de l'étain des boîtes de conserves qui, si

nombreuses soient-elles, principalement dans les grands centres urbains, sont restées pendant bien longtemps abandonnées à la voirie. L'avenir de cette nouvelle industrie dépend principalement du prix et de la consommation du courant électrique et des sous-produits employés, comparés à la quantité d'étain recueilli. Ce dernier chiffre, dans la plupart des cas, est de 1 tonne d'étain pour 30 tonnes de déchets ; mais il est bien évident que les proportions relatives du prix du courant et des sous-produits varient selon les procédés employés.

Cette industrie du désétamage a pris, dans certaines contrées, principalement en Allemagne et aux États-Unis, un essor extraordinaire ; en Allemagne, par exemple, en traite annuellement plus de 30 000 tonnes de déchets ; mais malheureusement, avec le développement du désétamage, croit aussi le prix des déchets ; cette opération est déjà moins avantageuse aujourd'hui qu'elle ne l'était il y a peu de temps, car il est parfois difficile de s'assurer un approvisionnement régulier en déchets. Actuellement, il n'est guère possible de trouver des déchets neufs à un prix inférieur à 65 francs la tonne, en moyenne, et contenant de 25 à 30 kilogrammes d'étain. En Amérique, il en est de même : on sait, en effet, combien est colossale, de l'autre côté de l'Océan, la consommation du fer-blanc, et combien sont gigantesques et nombreuses les usines de fabrication de conserves qui sont établies dans la plupart des grandes villes des États-Unis. Un grand nombre de ces usines ont d'abord cherché à réunir et à diminuer les déchets par une fabrication des boîtes plus méthodique et plus économique ; mais, malgré cela, les rognures, sans même compter les boîtes vides après consommation, représentent une masse si considérable qu'elles suffisent à alimenter pendant toute l'année un nombre incalculable d'ateliers récupérant l'étain par voie électrolytique.

Les déchets provenant des boîtes déjà usagées sont bien moins intéressants et aussi leur prix d'achat est de beaucoup inférieur à celui des déchets neufs : ils ne valent qne 25 francs la tonne environ. Il est toujours indispensable de leur faire d'abord subir un traitement au four pour en extraire la majeure partie de la soudure, et ensuite, l'étain extrait est toujours accompagné de plomb qui nuit à ses qualités et à sa valeur marchande.

Traitement électrolytique des déchets de fer-blanc. — Les procédés qui ont été brevetés dans différents pays pour extraire l'étain des déchets de fer-blanc par la méthode électrolytique diffèrent souvent si peu les uns des autres qu'une description spéciale détaillée de chacun devient inutile et il nous suffira, dans la plupart des cas, d'en rappeler le principe avec les quelques modifications adoptées par chaque inventeur. La plus ancienne méthode de récupération de l'étain par l'électrolyse date d'une dizaine d'années et elle est connue sous le nom de procédé Claus. Elle consistait à employer le recouvrement en étain comme anode dans un électrolyte composé de sulfostannate de sodium, de densité égale à 1,07 et chauffé à la température de 90° environ. Ce procédé qui a été appliqué pendant quelques temps à Londres présentait un grave inconvénient, celui d'exiger un second traitement pour débarrasser l'étain des nombreuses impuretés d'arsenic et d'antimoine qui s'y trouvent mélangées ; on devait traiter l'étain par un bain d'acide chlorhydrique et d'hyposulfite de soude pour précipiter l'arsenic et l'antimoine sous forme de sulfites.

Quoi qu'il en soit, les résultats obtenus par l'application de ce procédé ne sont pas satisfaisants et il faut songer à employer comme électrolyte une solution convenablement choisie ; les descriptions suivantes vont nous indiquer quelles sont les méthodes qui permettent de donner le meilleur rendement avec une dépense minima d'énergie et de matière première.

1° *Procédé Beatson.* — Le procédé Beatson consiste à utiliser comme électrolyte une solution de soude caustique, de densité égale à 1,21 ; les déchets de fer-blanc y constituent l'anode et la cathode est formée de feuilles de tôle. Le dépôt pulvérulent d'étain est comprimé sous forme de galettes et utilisé comme anode dans un second bac électrolytique dont l'électrolyte est constitué par une solution concentrée de chlorure ou de sulfate d'étain. Les anodes sont disposées verticalement près des parois du bac ; au centre, se meut un cylindre de fer servant de cathode ; le dépôt y est comprimé par un second cylindre roulant sur le premier.

Ce procédé a subi différents perfectionnements sans que le

principe en ait été altéré. C'est ainsi que dans quelques usines autrichiennes, on se sert d'une solution de 10 à 20 p. 100 de soude caustique, à une température de 60° à 70°. Un courant de 800 ampères sous 8 volts suffit pour traiter de 10 à 12,5 tonnes de fer-blanc par semaine ; de plus, le fer provenant de l'attaque est conservé intact et reste propre au travail métallurgique.

Le coût de l'énergie électrique nécessaire pour précipiter l'étain de la solution de stannate de soude est assez élevé, puisque un courant de 10 ampères sous 1,5 volt doit déposer 11,12 grammes d'étain en une heure, à 70° ; un kilowatt-heure déposera donc 733 grammes d'étain à la cathode et, avec un rendement électrolytique de 60 p. 100, il faudra 2 500 kilowatts-heures pour déposer une tonne, soit 1 000 kilogrammes d'étain. En comptant le kilowatt-heure au prix de 0,10 fr., l'énergie électrique dépensée par tonne sera de 250 francs, soit moins de 90 p. 100 de la valeur marchande de l'étain.

Quant au prix de la soude caustique, il ne doit entrer que faiblement en ligne de compte, quoique étant assez élevé, étant donné que la soude peut servir pendant très longtemps avant que l'accumulation des impuretés en exige le renouvellement, si l'opération a été bien conduite.

2° *Procédé Bergsoe*. — Le procédé Bergsoe pour la récupération de l'étain des récipients en fer-blanc consiste dans l'emploi de corbeilles remplies de déchets de boîtes non nettoyées : ces corbeilles sont disposées dans des récipients qui communiquent entre eux et dans lesquels circule une solution de chlorure d'étain avec environ 2 p. 100 d'étain. En faisant passer cette solution sur les déchets de fer-blanc, il se produit une réaction chimique consistant en la transformation du tétrachlorure d'étain en chlorure stannique et en chlorure stanneux, qui s'opère suivant l'équation suivante :

$$Cl^4Sn + Sn = 2Cl^2Sn.$$

Dans le dernier récipient, une pompe prend le liquide et l'envoie dans des cuves d'électrolyse où la réaction inverse a lieu et où l'étain se dépose avec formation à nouveau de chlorure stannique, Cl^4Sn. Cette solution est encore une fois reprise et envoyée dans

la série des récipients contenant les déchets de fer-blanc. Dans ces conditions, on obtient à chaque opération une certaine quantité de métal, lequel est doué d'une grande pureté et peut être directement utilisable.

3° *Procédé Borchers.* — Comme électrolyte, Borchers a proposé une solution de sel marin ou chlorure de sodium à 12 ou 15 p. 100 avec 3 ou 5 p. 100 de stannate de sodium. Le sel marin étant assez bon conducteur de l'électricité, ce liquide serait plus convenable que le stannate de sodium employé seul. Comme puissance de courant, on peut utiliser des densités allant de 50 à 150 ampères par mètre carré, la tension dans le bain étant de 2 à 3 volts et l'électrolyte étant maintenu à une température voisine de 150°.

Borchers a pu obtenir, dans ces conditions et en employant des déchets de fer-blanc sans soudure, un précipité métallique boueux, qui après lavage, compression et dessiccation, peut être transformé facilement en une masse très cohérente.

Il faut avoir soin de maintenir toujours l'électrolyte à l'état alcalin et, pour cela, ajouter de l'alcali, pendant l'opération, au fur et à mesure que le bain s'enrichit en bioxyde d'étain.

D'après l'auteur, ce procédé permettrait d'éliminer complètement l'étain des déchets de fer-blanc et par suite, d'obtenir des résidus de tôle doués d'une grande pureté; on pourrait de même, en conséquence de cela, extraire de l'étain pur exempt de fer, employer des vases en fer comme cathodes et des paniers en fer comme récipients destinés à recevoir les anodes.

4° *Procédé Smith.* — Le procédé Smith qui, d'après Fischer, a été utilisé en Allemagne et en Angleterre, consiste à employer comme électrolyte de l'acide sulfurique étendu. Les déchets de fer-blanc, avec une teneur en étain voisine de 3 à 6 p. 100 sont disposés dans des paniers en bois suspendus dans le bain et forment les anodes. Comme cathodes, on se sert de plaques de cuivre étamées et les bacs sont revêtus de caoutchouc. La dépense de courant revient à 7 chevaux environ, sous un régime de 240 ampères et 15 volts, le nombre des bains s'élevant à 8 et chaque bac mesurant environ 150 centimètres de longueur sur 100 de largeur et 70 de hauteur. Les cathodes, mesurant 120 centi-

mètres de hauteur sur 95 de largeur et 1,5 mm. d'épaisseur, sont suspendues verticalement vis-à-vis des anodes à une distance de 10 centimètres environ.

Comme électrolyte, l'acide sulfurique était dilué dans un volume d'eau neuf fois égal au sien et il devait marquer au début 60° de concentration à l'aréomètre. De cette manière, l'étain se séparait sous forme spongieuse tant que l'électrolyte était acide, mais il devenait pulvérulent et même cristallin lorsque le bain était devenu neutre ; il était plus pur que l'étain ordinaire du commerce et il se dissolvait dans les acides beaucoup mieux que celui que l'on achète souvent sous forme de grenaille.

Lorsque l'étain est éliminé de la surface du fer, celui-ci se dissout en telle quantité dans l'électrolyte qu'il faut de toute nécessité renouveler le bain au moins toutes les sept à huit semaines, sous peine d'aboutir à des résultats infructueux. Ce fer n'est du reste pas perdu, mais il peut être utilisé par sa transformation en vitriol.

Quant au rendement en étain par rapport à la quantité d'énergie électrique mise en jeu, il est relativement faible, une intensité de 240 ampères devant séparer théoriquement 4,25 kg. d'étain par heure dans les huit bains et le résultat n'étant environ que de la moitié de la quantité prévue. D'après Borchers, ce mauvais rendement tient à ce que le courant employé dans l'électrolyse ne dissout pas seulement l'étain, mais aussi le fer, comme nous venons de le dire, dès que l'étain est éliminé de la surface des déchets soumis à l'opération électrolytique.

Raffinage électrolytique de l'étain par le procédé Brand. — D'après les recherches effectuées par M. A. Brand, le raffinage électrolytique de l'étain paraît avoir quelque avenir et; suivant cet auteur, le meilleur électrolyte à employer serait le protochlorure d'étain contenant par litre 72 grammes de métal et 2,5 volumes pour cent d'acide chlorhydrique concentré. Les anodes doivent être constituées par l'étain lui-même. Un courant de 1 ampère sépare par heure 2,195 gr. de métal, la tension étant de 0,058 volt et l'intensité de 14,8 ampères environ. On peut, si l'on veut, prendre 7,5 volumes pour cent d'acide chlorhydrique :

dans ce cas, le voltage est de 0,031 volt seulement. Pour séparer 1 kilogramme d'étain par heure, il faut ainsi 445,6 ampères. La dépense d'énergie revient donc à :

$$0{,}058 \text{ volt} \times 455{,}6 \text{ amp.} = 26{,}424 \text{ watts}$$

ou à :

$$\frac{26{,}424}{75 \times 9{,}81} = \frac{26{,}424}{736} \text{ chev.-vap.}$$

La perte de puissance correspondant à la conversion du travail mécanique en énergie électrique étant, dans le cas considéré, de 12 p. 100 environ, et, en tenant compte de la transformation partielle en chaleur de l'énergie électrique, de 25 p. 100 environ au total, la dépense réelle de travail est de 0,054 cheval-vapeur environ. Le cheval-vapeur étant calculé à raison de 2 kilogrammes de charbon, il s'ensuit que pour extraire 1 kilogramme d'étain, il faudra environ 0,11 kg. de charbon.

Les machines électriques construites aujourd'hui, ayant pour la plupart un rendement plus élevé que dans l'exemple que nous avons choisi, la dépense d'énergie est beaucoup moindre ou, ce qui revient au même, la même dépense de travail permet d'extraire une plus grande quantité de métal.

Préparation électrolytique de la pâte d'étain. — La pâte d'étain est principalement utilisée aujourd'hui pour la fabrication des papiers dits argentés et l'industrie en consomme annuellement des quantités considérables. Les Hindous, qui paraissent avoir été les premiers à s'en servir, la préparaient de la façon suivante : l'étain, après avoir été fondu, était coulé en filets minces dans une caisse en bois que l'on mettait continuellement en mouvement en l'agitant assez énergiquement ; le métal se pulvérise en partie, de cette façon, et l'on en sépare les parties les plus fines en les entraînant au moyen d'un courant d'eau ; la poudre impalpable qui se dépose est séchée, puis mélangée avec une solution chaude de glu.

Aujourd'hui, on emploie de préférence un procédé chimique consistant à traiter l'étain en grenaille par l'acide chlorhydrique : on obtient ainsi du chlorure stanneux dont on précipite le métal à l'état pulvérulent à l'aide de zinc métallique, puis on lave et on

sèche. On reproche à ce procédé de produire d'abondantes fumées acides par l'attaque de l'étain et de donner, par la réduction du chlorure, une forte proportion d'étain cristallisé et compact qu'il faut ensuite enlever du précipité pulvérulent.

La méthode électrochimique est au contraire beaucoup plus avantageuse et elle est déjà appliquée dans une fabrique de papiers : l'étain à transformer est coulé en plaques de 25 millimètres d'épaisseur et celles-ci sont disposées comme anodes dans un bain d'acide chlorhydrique étendu. Les cathodes sont constituées par des plaques plus minces ou des feuilles de fer étamées.

Pour produire environ 1 000 kilogrammes de métal par semaine, il faut un courant de 1 500 ampères environ sous 8 à 10 volts traversant cinq bacs d'électrolyse en série. Ces derniers peuvent être construits en ardoise ou simplement en pitchpin ; ils ont une section carrée de 106 centimètres de côté et une profondeur de 0,915 m. ; chaque bac contient cinq cathodes et quatre anodes ayant respectivement 91,5 cm. $\times$ 76 centimètres ; les anodes, reliées en parallèle, reposent sur les bords du bac et les cathodes sont soudées à des barres de cuivre de 3,2 cm. de diamètre qui les soutiennent. La densité du courant est ainsi de 2,7 ampères environ par décimètre carré.

L'électrolyte est constamment agité à l'aide d'une pompe en plomb ou en étain actionnée par un petit moteur électrique. L'étain se dépose sur les cathodes sous forme de masse spongieuse ; on l'en détache de temps en temps à l'aide de raclettes et, pour faciliter cette opération, les bords supérieurs des cathodes sont recouvertes d'une couche de vernis ou peinture isolante descendant à 5 centimètres au-dessous du niveau de l'électrolyte. L'étain détaché est imprégné de bulles gazeuses d'hydrogène et, en conséquence, il possède une densité qui lui permet de venir flotter à la surface du bain d'où on le retire avec des cuillers perforées, puis il est lavé convenablement à plusieurs reprises et enfin séché.

L'imprégnation d'hydrogène par l'étain montre qu'une partie de l'énergie électrique dépensée est employée à la décomposition de l'acide chlorhydrique ; cette perte d'énergie, qui paraît voisine de 50 p. 100 de la quantité totale de puissance fournie à l'appareil,

est malgré cela indispensable, car si l'on cherchait à l'éviter en employant par exemple une densité de courant plus faible, on n'arriverait qu'à produire un dépôt d'étain cristallin au lieu d'obtenir une masse spongieuse se prêtant parfaitement à la préparation de la pâte métallique.

Fabrication électrolytique de l'étain spongieux par le procédé Tommasi. — L'électrolyseur Tommasi dont nous allons parler et à l'aide duquel on prépare l'étain spongieux est le même que celui employé pour la désargentation des plombs argentifères et aussi pour la préparation du plomb spongieux. Il se compose essentiellement (fig. 233 et 234) d'une cuve rectangulaire *d* contenant

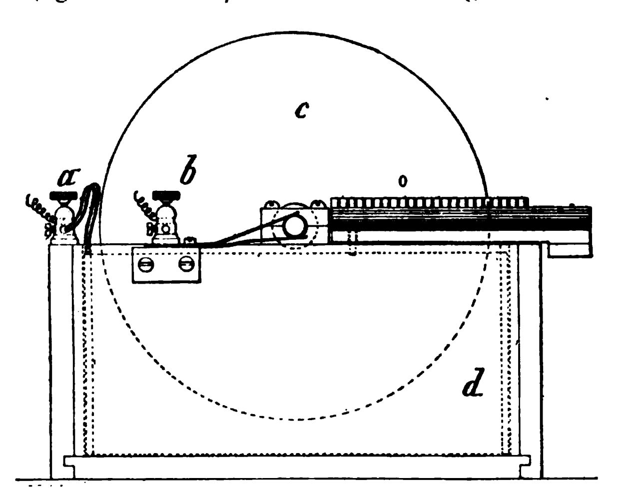


Fig. 233. — Electrolyseur Tommasi (coupe longitudinale).

deux anodes *pp* en étain. Entre ces deux anodes on a placé la cathode *c* constituée par un disque de cuivre fixé par son centre à un arbre en bronze d'aluminium pouvant être mis en rotation. L'appareil est agencé de telle façon que le disque ne plonge pas entièrement dans le bain, mais seulement d'un segment, de telle façon que chaque portion de la zone plongeante du disque se trouve alternativement dans l'air et dans le liquide à électrolyser.

La partie du disque qui émerge du liquide passe, par suite de son mouvement de rotation, entre deux frotteurs *o* ayant la forme de racloirs mobiles, lesquels ont pour but, lorsqu'ils sont appli-

qués contre le disque, non seulement d'enlever le dépôt d'étain spongieux, mais encore de dépolariser la surface du disque : ils sont constitués par deux lames en laiton disposées de façon à pouvoir se rapprocher ou s'éloigner des faces du disque par un simple mouvement de manivelle, lorsque le moment est venu. A l'aide de rigoles convenablement disposées, on peut rassembler le métal et le recevoir détaché pour l'amener dans un récipient où il est recueilli.

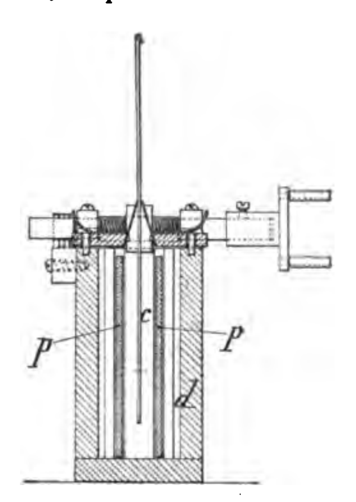


Fig.234.—Electrolyseur Tommasi (coupe verticale-transversale).

Voici maintenant quelle est la marche à suivre pour préparer électrolytiquement l'étain spongieux au moyen de cet appareil. On commence par fondre le métal, puis on le coule dans des moules rectangulaires ; cela fait, on suspend les plaques ainsi préparées aux tiges métalliques qui se trouvent placées vers la partie supérieure de l'électrolyseur ; chacune de ces tiges est fixée à une borne qui permet de les mettre en communication électrique avec l'appareil destiné à produire le courant, le tout étant relié au pôle positif *a* de la dynamo ; le disque qui constitue la cathode est relié au pôle négatif *b* de la machine et le courant s'établit au moyen d'un balai métallique frottant continuellement sur son arbre lorsque l'électrolyseur est en marche.

Une fois l'électrolyseur monté, on y verse le bain, puis on ferme le circuit et l'on fait tourner le disque à une vitesse variable suivant la densité du courant, le dépôt d'étain étant d'autant plus compact, en règle générale, que la vitesse de rotation du disque est plus rapide. Dès que le courant est établi, l'étain commence à se déposer sur le disque sous forme d'une masse spongieuse, et lorsque le dépôt métallique a acquis une certaine épaisseur, on interrompt le courant et l'on serre les racloirs. Par suite de leur frottement contre les faces du disque, l'étain spongieux se détache et tombe dans des gouttières inclinées qui l'amènent sur un tamis

en toile métallique : le métal est ensuite égoutté puis lavé. Quant au liquide provenant de cette opération, il est évaporé jusqu'à ce qu'il ait atteint sa densité primitive et, après refroidissement, il est introduit à nouveau dans l'électrolyseur.

Les nombreux avantages que présente le procédé Tommasi pour la préparation électrolytique de l'étain spongieux sont les suivants :

1° La polarisation est totalement supprimée, d'abord par la rotation du disque formant cathode, ensuite par le frottement des racloirs contre les faces opposées du disque, lorsqu'on les rapproche pour enlever l'étain, opération qui facilite également le départ de l'hydrogène ;

2° L'étain qui se précipite sur le disque, vu sa faible adhérence, ne tarderait pas à se détacher et à tomber au fond du bain si l'on n'avait soin de le recueillir fréquemment et, pour ainsi dire, au fur et à mesure qu'il se dépose : de la sorte, la résistance électrique du bain se trouve considérablement diminuée, puisque l'on peut rapprocher aussi près que possible les anodes de la cathode sans qu'il puisse se produire d'ailleurs de courts-circuits ; ensuite, il y a une économie considérable de courant, pour la même raison ;

3° La densité des diverses couches du liquide traversé par le courant électrique est partout la même à cause de la rotation du disque qui les agite et les mélange sans cesse ; par conséquent, elle empêche le liquide de se saturer vers le fond et de s'appauvrir dans les régions supérieures du bain, comme cela se produit pour les électrolytes dans lesquels le liquide est immobile.

Quant au rendement de l'appareil, il est assez élevé : avec un électrolyseur ayant un disque-cathode de 3 mètres de diamètre, il a été calculé qu'on pourrait déposer sur ce disque environ 4 400 grammes d'étain par cheval-heure soit environ 105 kilogrammes par journée de vingt-quatre heures.

Dépôts d'étain. — On n'emploie que rarement les dépôts galvaniques d'étain, mais il est certains cas où, l'électricité intervenant, le dépôt peut être plus adhérent et plus durable que par les procédés ordinaires.

Le procédé de Roseleur consiste à prendre un bain composé de 50 litres d'eau distillée, 500 grammes de pyrophosphate de sodium et 50 grammes de protochlorure d'étain fondu ; ce dernier est introduit dans une cuve entièrement doublée de feuilles ou anodes d'étain, sur un tamis de cuivre, et l'on agite afin d'arriver à une entière dissolution. Les anodes étant insuffisantes pour entretenir le bain à saturation, il faut, lorsque le dépôt se ralentit, ajouter de petites quantités de sel d'étain et de pyrophosphate de sodium dans le bain, afin que l'opération n'ait pas à souffrir de la trop faible concentration des produits employés.

Le procédé Fearn, qui est appliqué par la Compagnie électro-stanneuse de Birmingham, utilise quatre sortes de bains, dont deux pour l'obtention des dépôts épais et deux pour les faibles dépôts. Le procédé Lobstein utilise un bain contenant 2 270 litres d'eau dans lesquels on a dissous 40 kilogrammes de soude caustique, 1 kilogramme de cyanure de potassium et 700 grammes de sel d'étain. Les électrodes, qui sont constituées par ce dernier métal, sont reliées au cuivre de la pile et les tôles de fer sur lesquelles s'opère le dépôt mesurent 15 mètres carrés. Le résultat d'une opération poursuivie pendant quatre-vingt-seize heures, soit pendant quatre journées complètes, a été de 748 grammes de zinc dissous dans la pile, 888 grammes d'étain dissous des électrodes et 361 grammes d'étain déposés sur le fer.

L'étamage des fils de cuivre utilisés dans l'industrie électrique a pris une grande extension depuis qu'on fabrique en grand des câbles isolés et voici, à titre de renseignements, la description d'un procédé, indiqué par M. Fontaine comme l'un des plus satisfaisants. Le bain se compose de cyanure de potassium, de chlorure d'étain et de potasse caustique. Dans 250 litres d'eau distillée, on fait dissoudre de la potasse caustique jusqu'à ce que la solution marque 3° Baumé, ce qui exige une quantité de potasse égale à 3 kilogrammes environ, puis on ajoute à cette dissolution 100 grammes de cyanure et 60 grammes de chlorure d'étain.

Les fils de cuivre une fois décapés sont mis en bottes dans une marmite de cuivre contenant cette solution et on fait bouillir le tout quelques instants (fig. 235). L'anode est constituée par un disque à rebord en étain, percé d'un trou en son milieu et posé au fond de

la cuve ; cette anode supporte une sorte de tambour à claire-voie en bois blanc, sur lequel on place la botte de fil décapée, le

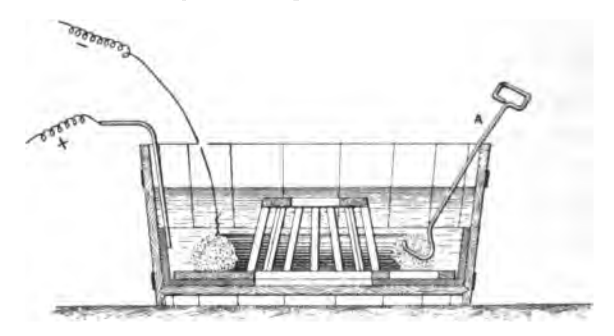


Fig. 235. — Appareil pour l'étamage électrolytique des fils de cuivre.

tambour ayant simplement pour rôle d'empêcher la botte servant de cathode de toucher l'anode en étain.

Pour effectuer le dépôt, on fait passer un courant de 4 à 5 ampères à travers le bain, ce qui provoque la décomposition du chlorure d'étain et permet au dépôt d'étain de se produire sur les fils de cuivre. Au fur et à mesure que l'opération marche et que le liquide tend à diminuer de densité en perdant sa

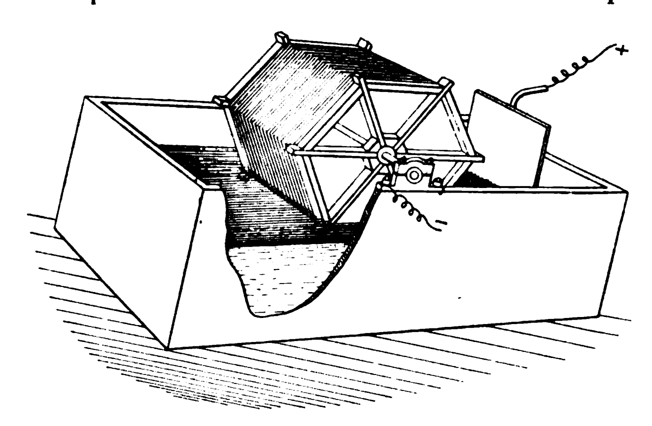


Fig. 236. — Appareil pour produire l'irisation des fils étamés.

concentration, l'anode se dissout dans le bain et la solution conserve toujours la même teneur en étain.

Le crochet A représenté sur la figure a pour but de permettre la répartition uniforme de l'étamage sur toutes les spires de la

botte et sur toute la surface des fils ; un ouvrier sépare les fils et agite la botte à l'aide de ce crochet en le promenant autour de la cuve, de manière à dégager successivement de la masse toutes les parties de la botte. L'opération électrolytique dure environ une demi-heure ; pour rendre les fils brillants, il suffit de les frotter avec un chiffon de laine bien sec.

Lorsqu'on désire iriser les fils étamés, on place la botte sur un tambour hexagonal en bois (fig. 236), la cuve d'électrolyse contenant une dissolution d'oxyde de plomb dans de la potasse; cette dissolution doit être juste suffisante pour immerger seulement la portion des fils située sur la face inférieure du tambour. L'anode est constituée par une lame de cuivre pur placée verticalement dans le bain, tandis que la cathode est formée par l'axe du tambour lui-même. Ce dernier étant mis en mouvement, chacune de ses faces reçoit successivement un léger dépôt de plomb métallique et, au bout de quelques minutes, l'opération est terminée, les fils n'ayant plus besoin que d'être lavés à l'eau claire et brossés légèrement pour présenter l'irisation voulue.

Extraction directe de l'étain de ses minerais par voie électrolytique. — Parmi les différentes méthodes indiquées pour l'extraction de l'étain de ses minerais et des scories par voie électrométallurgique, nous mentionnerons simplement celles de Burghardt, de Wortmann et Spitzer et celle de Shears, qui n'ont malheureusement pas encore trouvé d'emploi jusqu'ici mais qui méritent cependant d'être signalées.

Le procédé de Burghardt consiste à fondre le minerai pulvérisé avec un excès de soude caustique, puis à dissoudre le stannate de sodium formé par lixiviation de la masse fondue avec de l'eau. On sépare l'étain de cette solution au moyen du courant électrique, et pour cela, on se sert comme anodes de plaques de tôle et comme cathodes de plaques d'étain, de fer ou de tout autre métal. Le liquide doit être porté à la température de 60° pendant l'électrolyse et, si les minerais contiennent de l'arsenic, de l'antimoine ou du soufre, il faut avoir soin de les griller avant la fusion avec de la soude caustique. Borchers ne croit pas ce procédé directement applicable, attendu que le courant est rapidement

interrompu par suite du dépôt d'oxyde d'étain sur les plaques anodiques.

Le procédé de Wortmann et Spitzer consiste à transformer l'étain des minerais non sulfurés en sulfostannate de sodium par chauffage avec trois parties d'un mélange de soufre et de sel de soude ; la solution de sulfostannate, préalablement additionnée de combinaisons ammoniacales, est électrolysée entre des anodes en plomb et des cathodes en tôle de cuivre étamée.

Malheureusement, la préparation en grand du sulfostannate de sodium présente de sérieuses difficultés, d'après ce procédé, car il est très difficile sinon impossible de trouver des vases pouvant résister à la matière en fusion; la préparation de cette substance dans des fours à réverbère entraînerait du reste de grandes pertes en étain et nécessiterait des réparations fréquentes et coûteuses.

Le procédé de Shears pour extraire l'étain des scories, consiste à fondre celles-ci avec un alcali. Le stannate alcalin ainsi obtenu est dissous dans une certaine quantité d'eau et l'étain est ensuite précipité de la solution à l'aide d'un courant électrique. Il convient de séparer l'acide silicique et l'alumine par un lait de chaux et ils peuvent être avantageusement utilisés pour la fabrication du ciment ; l'alcali contenu dans la solution peut être récupéré. Ce procédé n'a pas encore trouvé d'application industrielle.

Applications de l'étain. — Principales usines électrochimiques s'occupant de sa préparation. — L'étain a de très nombreux emplois. Il entre dans la composition des bronzes et des alliages employés pour faire les mesures de capacité. Son inaltérabilité presque absolue à l'air et l'innocuité de ses sels, quand ils sont en petite quantité, le font également employer pour la confection des plats et des couverts. Le bronze des monnaies contient 4 parties d'étain, 1 de zinc et 95 de cuivre; celui des cymbales contient 20 parties d'étain et 80 de cuivre; le métal anglais contient 88,5 parties d'étain, 7 d'antimoine, 1 de bismuth et 3,5 de cuivre ; les caractères d'imprimerie sont composés de 20 parties d'étain, 55 de plomb et 25 d'antimoine. Les cuillers et les ustensiles de fer battu sont d'abord nettoyés avec du sable puis essuyés ;

ils sont ensuite trempés dans un bain d'étain et frottés avec des étoupes imbibées de sel ammoniac.

Comme nous l'avons vu, la préparation du fer-blanc consomme annuellement de grandes quantités d'étain; il se conserve aussi bien que ce dernier métal, tant que le fer n'a pas le contact de l'air par aucun de ses points; mais si on le coupe en mettant le fer à nu, l'oxydation marche très rapidement par suite d'un couple qui décompose l'eau et qui porte son oxygène sur le fer. On donne le nom de moiré métallique à l'action qui se produit lorsqu'on lave avec une dissolution d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique la surface du fer-blanc : on enlève de cette façon la couche superficielle et l'on rend visible la surface cristallisée de l'alliage de fer et d'étain.

Les composés de l'étain ont, de même que le métal lui-même, des applications importantes. Le bioxyde entre dans la composition des émaux. Comme mordant, on emploie en teinture un stannate de sodium préparé en chauffant de l'étain avec de la soude et du nitrate de sodium. La couleur rouge désignée sous le nom de « pinck colour » et qui sert à faire les ornements des faïences fines, est un stannate double de chrome et de calcium que l'on prépare en chauffant 100 parties de bioxyde d'étain avec 34 de craie et 4 de chromate de potassium. Le bisulfure d'étain SnS^2, encore appelé sulfure stannique ou *or mussif*, sert à bronzer les statuettes, les cadres et les objets en plâtre ; en électricité, il est utilisé pour enduire les coussins des machines statiques afin d'augmenter le frottement de ceux-ci contre le disque tournant. Le chlorure stanneux est employé en teinture comme rongeant, pour enlever les couleurs obtenues par le sesquioxyde de fer ou le bioxyde de manganèse : il ramène ces corps à l'état de protoxydes solubles dans l'acide chlorhydrique étendu. Le pourpre de Cassius, très employé pour dorer la porcelaine, se prépare par un mélange en proportions égales des chlorures stanneux et stannique agissant sur un sel d'or pour former un précipité. On peut de même obtenir un très beau pourpre de Cassius en dissolvant une feuille d'étain dans de l'acide nitrique étendu, une feuille d'or dans de l'eau de chlore faible et en mêlant les deux dissolutions. Le chlorure stannique est utilisé en teinture pour rehausser l'éclat de

certaines couleurs et pour en fixer d'autres qui exigent un mordant.

Les nouvelles entreprises dans le but de préparer électrolytiquement l'étain par récupération occupent actuellement un assez grand nombre d'usines. A Essen, en Allemagne, une très importante usine de ce genre fonctionne depuis plusieurs années sous le nom d'ateliers de Goldsmith et exploite les brevets de cet industriel. La capacité annuelle de cette usine est de 15000 tonnes de déchets de fer-blanc environ, ce qui représente un traitement de 50 tonnes par jour. Tous les déchets recueillis en Allemagne y sont transportés par voie ferrée et viennent se déverser dans les appareils de l'usine d'Essen. Le mode d'opération est tenu secret jusqu'ici, mais il y a lieu de supposer que l'électrolyte employé est un hydrate de soude et que le fer-blanc constitue l'électrode positive du système. La consommation de courant, pour un dépôt de 11,2 grammes d'étain par heure, est de 10 ampères environ sous 1,5 volt. L'accumulation des impuretés dans l'électrolyte est très faible et son renouvellement est par suite inutile pendant un temps assez long. Malheureusement l'étain se dépose sous la forme spongieuse et il est nécessaire de lui faire subir un second traitement pour le rendre propre à une utilisation quelconque : il doit être soumis à une haute pression mécanique et fondu ensuite dans une chambre vide d'air ou rempli d'un gaz n'ayant pas d'action sur lui ; cette méthode d'affinage entraîne une perte de métal égale à 10 p. 100 environ par transformation de l'étain en oxyde.

Les différents procédés électrolytiques exigeant l'emploi d'acides demandent une consommation de courant assez faible, mais le bain doit être renouvelé après chaque opération. De plus, tant que les produits tels que le sulfate ferrique et les stannates ne seront pas d'un usage très important, ces procédés auront une valeur commerciale et industrielle moins grande que ceux d'Essen par exemple.

La plupart des usines qui emploient le stannate de sodium comme électrolyte exigent une consommation de courant égale à 2500 kilowatts-heures environ par tonne d'étain pur recueilli. Si le prix du courant n'est pas très élevé, la dépense nécessaire à la préparation d'une tonne d'étain représente environ 10 ou 15 p. 100 de la valeur marchande de ce métal.

Dans quelques autres usines d'Allemagne et d'Autriche, on emploie, comme à Essen, le procédé alcalin ; l'électrolyte est, par exemple, dans certains cas, constitué par une solution chaude de soude caustique à 20 p. 100, portée à la température de 65° environ. Avec un courant de 800 ampères sous 8 volts, il est facile de traiter 10 à 15 tonnes de déchets par semaine ; ces derniers forment l'anode et sont placés dans des vases plats en fer avec de minces plaques de fer comme cathodes. L'étain que l'on obtient ainsi est presque toujours pulvérulent ; on passe tous ces grains et la masse résultante est traitée dans une deuxième cuve électrolytique à bain d'acide stannique. Les dépôts d'étain recueillis sont les plus denses ; ils sont finalement fondus à une température aussi peu élevée que possible au-dessus de leur point de fusion, puis coulés dans des lingots.

La Bremer-Metallwerke, à Hemelingen, près de Brême (Allemagne) s'est occupée récemment du traitement des résidus métalliques et des minerais par procédés électrolytiques et métallurgiques combinés, dans lequel le traitement des déchets de fer-blanc forme une branche importante. Dans les usines de Chem-Fabrik Elektron à Plaffstœtten et à Floridsdorf, près de Vienne, ce traitement est également en plein succès. En Angleterre, la compagnie Bachelor, de Birmingham et deux autres usines se sont engagées dans cette même industrie. Une nouvelle société s'est également constituée à Londres : c'est la British Electric Separating Company dont les usines sont à Swansea.

Il est du reste à souhaiter que de telles installations pour la récupération des résidus métalliques s'établissent de préférence auprès de chaque grande ville où l'excès de population entraîne une grande dépense de produits. Malgré la concurrence et les prix d'augmentation des déchets de fer-blanc, il y a lieu de croire qu'une installation électrochimique de récupération de l'étain, sagement conduite, ne devra désormais aboutir qu'au succès.

Fer. — Les propriétés physiques et chimiques du fer étant trop connues de nos lecteurs pour qu'il nous soit nécessaire de les énumérer ici à nouveau, nous passerons sous silence tout ce qui se rapporte à cette question de même que ce qui touche à sa métal-

lurgie par les procédés habituels. Rappelons seulement que les minerais de fer les plus abondants sont les oxydes anhydres ou hydratés, que l'on traite dans le haut fourneau, par réduction, au moyen de charbon, pour extraire le métal. Celui-ci est toujours très impur car, outre une certaine proportion de carbone combiné, il contient de nombreux éléments dont quelques-uns augmentent ses qualités, mais dont beaucoup d'autres le rendent peu apte aux usages auxquels on le destine.

Le four électrique, grâce aux perfectionnements apportés dans ces dernières années par Gin, Stassano, Keller et Leleux, Kjellin, Héroult, etc., peut dès aujourd'hui rivaliser avec le haut fourneau dans la préparation des fontes et des aciers, mais pour l'obtention du fer pur, il est plus convenable d'avoir recours à des méthodes électrolytiques.

D'après une récente communication du professeur Burgess et de M. Carl Hambuechen à la Société américaine d'électrochimie, l'électrolyse peut jouer un rôle important dans la métallurgie du fer. L'action électrolytique peut être utilisée tout aussi bien que l'action électrothermique, quoique ce côté de la question semble être négligé, parce que l'on considère généralement que des difficultés trop grandes sont inhérentes à la méthode électrolytique. Nous allons cependant pouvoir nous rendre compte par ce qui suivra qu'il n'en est point ainsi et que, même si la question n'est encore qu'à ces débuts, elle semble être intéressante pour la métallurgie du fer et la préparation d'un métal doué d'excellentes qualités.

Fabrication électrolytique du fer par le procédé Burgess et Hambuechen. — Les expériences récentes de Burgess et Hambuechen ont prouvé que le fer électrolytique peut être préparé par quantités et à un prix tel qu'il deviendrait un métal de valeur autant commerciale que scientifique, pourvu qu'une demande suffisante s'en présente. Mais on a si souvent laissé supposer que le dépôt électrolytique dont il s'agit est une opération difficile à réaliser et qu'il y a peu de solutions qui permettent de l'obtenir, que les premiers essais tentés n'ont pas eu de suite. On a même affirmé qu'un dépôt de qualité convenable ne saurait se

faire qu'avec des densités de courant très faibles et avec une allure de dépôt extrêmement lente.

La dureté du fer électrolytique rend celui-ci précieux pour l'aciérage de certains objets par suite de la présence d'hydrogène occlus, la seule impureté que l'on y rencontre réellement.

Parmi les différentes hypothèses formulées sur l'origine de ce phénomène, les unes admettent que le gaz est simplement le résultat d'une condensation, les autres croient à la formation d'un hydrure. Le fer en peut contenir un volume égal à 700 fois son propre volume, mais il est facile de l'en débarrasser presque entièrement par chauffage.

Certaines recherches plus ou moins contradictoires ont permis ou non de reconnaître, suivant les cas, la présence du carbone dans le fer électrolytique. Burgess et Hambuechen ont cependant fait remarquer de quelle importance est ce fait que le fer préparé par électrolyse peut être considéré comme du fer pur, puisque le fer pur doit être classé parmi les métaux rares. Dans le fer vulgaire, on rencontre principalement du manganèse, du silicium, du soufre et du phosphore.

Les recherches de Burgess et Hambuechen ont d'abord concerné l'étude des matières à employer comme électrolytes, c'est-à-dire principalement les sels de fer, en faisant varier la densité des solutions, l'intensité du courant, la température. Le sulfate ferreux donne, à ce point de vue, d'excellents résultats s'il renferme une certaine quantité de sulfate d'ammonium ; la densité du courant à la cathode est d'environ 6 à 10 ampères par 0,09 m^2 de surface de cathode et d'un peu moins à l'anode. La température est de 30° C. et les anodes sont constituées par du fer et de l'acier forgé de qualité ordinaire ; quant aux cathodes, elles sont faites de tôles soigneusement nettoyées et découpées. La force électromotrice est un peu inférieure à 1 volt.

La grande difficulté consiste principalement dans l'obtention de dépôts épais ; la surface devient, en effet, rapidement couverte de rugosités, inégale, le dépôt se recourbe et la durée de l'opération est ainsi forcément limitée.

Aujourd'hui, grâce à des améliorations notables, il est possible de marcher pendant un mois sans interruption et sans qu'il soit

nécessaire de renouveler les cathodes. Le rendement est de 1 gramme environ par ampèreheure, mais les essais ne permettent pas encore de se donner une idée précise sur les conditions que réalise le procédé pour devenir réellement industriel. Malgré cela, les inventeurs sont déjà arrivés à produire environ 500 kilogrammes de fer électrolytique ; l'électrolyte peut être maintenu à peu de frais dans un très bon état de conservation et, d'après eux, la méthode employée ne serait pas plus coûteuse que pour le cuivre.

Le fer obtenu dans ces conditions est du reste d'une grande pureté, car il titre 99,9 p. 100, sans la moindre trace de carbone, de manganèse et de silicium. L'hydrogène peut en être exclu par chauffage. On peut du reste facilement se rendre compte de cette transformation : quand il contient encore de l'hydrogène, le fer est très cassant et en même temps assez dur pour ne pouvoir être scié ou limé que très difficilement; au contraire, lorsque ce gaz est expulsé par une élévation de température suffisante, il devient aussi doux que le fer de Suède.

Procédé Maximovitsch. — Dans ce procédé, on se sert comme électrolyte de bicarbonate de fer, car, après une longue série d'essais, l'auteur a reconnu que cette solution était la plus satisfaisante quant aux résultats obtenus.

Pour neutraliser les bains, on se sert de carbonate d'ammoniaque, mais non d'hydrate et l'auteur constitue un bain avec la plus forte teneur possible en bicarbonate de fer. Le sel de fer choisi est le sulfate de fer ordinaire ou vitriol vert dont le prix n'est pas très élevé ; comme sel conducteur, on se sert de sulfate de magnésie.

Pour faire passer une partie du sulfate de fer à l'état de carbonate de fer, on se sert du bicarbonate de soude, parce que, parmi les carbonates, c'est celui qui contient le plus d'acide carbonique. Mais il n'est pas indispensable d'employer du vitriol vert absolument pur.

L'opération électrolytique s'effectue de la manière suivante : dans un récipient de 6 litres de capacité, on électrolyse une solution contenant 20 p. 100 de sulfate de fer avec 7 molécules d'eau et 5 p. 100 de sulfate de magnésie avec 7 molécules

d'eau également, les électrodes ayant en section vingt centimètres de longueur sur quinze de largeur. L'anode est en fer tandis que la cathode, en cuivre, est argentée et iodée préalablement afin de faciliter l'enlèvement ultérieur du dépôt de fer. Après avoir ajouté 25 grammes de bicarbonate de soude, une masse jaune sale apparaît sur sa surface, et au bout de trois jours, elle se transforme en une pellicule bleu brillant, tandis que la solution, d'abord trouble, se clarifie ensuite.

De temps en temps, soit deux fois par semaine, on ajoute 20 à 25 grammes de bicarbonate de soude ; en un mois, la quantité de cette substance ajoutée est donc de 190 grammes environ, soit une quantité suffisante pour précipiter $SO^4Fe + 7H^2O$, c'est-à-dire 25 p. 100 de la quantité totale du sel de fer. La pellicule d'hydrate de fer protège la solution contre l'oxydation due au contact de l'air, surtout à froid. Cette pellicule de même que le dépôt ne doivent pas être enlevés. Dès qu'on a ajouté le bicarbonate, on fait passer le courant et on maintient celui-ci entre 0,2 et 0,3 ampère.

Les premiers dépôts ont une couleur gris jaunâtre ; ils ne s'écaillent pas, mais ils sont cependant cassants et friables. Mais ensuite, le fer devient de plus en plus solide et flexible ; après un mois, il acquiert une résistance à la traction de 5 180 kilogrammes par centimètre carré et il est assez flexible pour qu'on puisse le courber complètement sans le briser.

Lorsque le rendement est satisfaisant, c'est-à-dire de 97 à 99 p. 100, il n'y a pour ainsi dire pas d'hydrogène dans le fer électrolytique ; mais avec des bains fournissant un métal cassant et riche, par conséquent, en hydrogène, le rendement n'est que 70 à 80 p. 100.

D'après M. Maximovitsch, les qualités d'un bain contenant des combinaisons d'acide carbonique sont peut-être dues à l'union des ions CO^3 aux ions H pour former $H^2O + CO^2$. Par ce fait, la concentration des ions H se trouve réduite et les ions Fe se séparent presque seuls. C'est ainsi qu'un bain riche en $Fe(CO^3H)^2$ ne fournit pas toujours du fer flexible. Il faut que le courant agisse lentement et qu'il ait une densité convenable. Il semble également qu'une certaine quantité de fer anodique dissous ait une grande

influence sur le dépôt ; ce phénomène serait analogue à celui qui se passe dans les bains de sels de nickel.

Cependant, la présence des combinaisons carboniques joue un rôle essentiel ; sans elle, il serait impossible d'obtenir des dépôts utilisables. Pour reconnaître la vérité de cette assertion, il suffit de citer le fait suivant : un bon bain perd après un certain temps une partie de ses qualités, les dépôts deviennent cassants et caverneux. Si l'on introduit de l'acide carbonique pur dans la solution, celle-ci reprend son activité et ses qualités du début et il est impossible, par ce procédé, de maintenir très longtemps un bain électrolytique dans un parfait état.

Fabrication électrolytique du fer colloïdal. — Les métaux ne se prêtent pas tous à des solutions colloïdales persistantes par pulvérisation cathodique dans l'eau, mais le fer peut cependant donner une solution qui dure quelques jours, quand l'intensité du courant et la cathode sont convenablement choisies. Ce sont principalement ces deux facteurs qui influent sur la grosseur des particules de fer pulvérisé et sur la persistance de la « suspension ».

Pour obtenir une solution colloïdale de fer, il suffit de provoquer la pulvérisation dans une solution de gélatine ; lorsque le fil de fer est pulvérisé dans un récipient plat et ouvert, on obtient une solution rouge-jaune, mais lorsque la pulvérisation a lieu dans un tube étroit, la solution possède une teinte verdâtre. La première solution est persistante, l'autre, au contraire, donne des dépôts rapides.

Si l'on fait alors traverser la solution rouge-jaune par un courant électrique, le fer se dépose à l'anode ; au contraire, dans la solution verte, la séparation du colloïde se produit à la cathode. Si on laisse cette solution en repos pendant quelque temps, elle se transforme en solution jaune, lorsque l'air a accès à la surface du liquide : sinon, elle reste verte pendant plusieurs jours. Une solution verte, étendue d'eau et brassée avec de l'air, prend aussitôt une teinte jaunâtre.

La couleur des deux solutions permet de laisser supposer que la solution verte contient l'oxyde ayant pour formule FeO^2H^2 et la solution jaune, l'oxyde de formule $Fe^2O^6H^6$. Les réactions chimiques avec l'acide sulfurique ou l'ammoniaque vérifient du reste

cette manière de voir, de même que la transformation d'une solution en l'autre sous l'influence oxydante de l'air.

Propriétés du fer électrolytique. — Nous avons déjà dit quelques mots sur les propriétés bien spéciales du fer électrolytique, à propos du procédé Burgess. Voyons donc maintenant les rapports qui existent entre ces qualités et la nature des impuretés qui peuvent le souiller ainsi que le rôle de ces dernières au point de vue des propriétés magnétiques du fer ainsi préparé, cela ayant un grand intérêt non seulement au point de vue exclusivement scientifique, mais surtout au point de vue des applications industrielles de ce corps.

L'inconvénient de la méthode électrolytique dans la préparation du fer consiste en ce que ce dernier métal n'est que rarement recueilli dans un état nettement défini ; sa composition chimique et sa nature physique varient, ainsi que nous l'avons vu, avec les conditions qui président à la formation du dépôt.

D'après M. Blair, on est arrivé à produire, dans des expériences récentes et pouvant être étendues à une application industrielle, un métal très pur dont les impuretés présentent les pourcentages suivants :

IMPURETÉS DU FER	ÉCHANTILLON N° 1	ÉCHANTILLON N° 2
Soufre	0,0	0,001
Silice	0,013	0,003
Phosphore	0,004	0,020
Manganèse	0,004	0,0001
Carbone	0,012	0,033
Hydrogène	0,072	0,083

Grâce à des recherches méthodiques entreprises au Laboratoire de chimie appliquée de l'Université de Wiscousin, on a pu obtenir un produit pesant près d'une tonne et comprenant des plaques de 2,5 cm. d'épaisseur et de 30 à 35 kilogrammes chacune, avec cette constatation économique que le fer peut être affiné à un degré et à un prix comparables à ceux du cuivre obtenu par des méthodes semblables.

La présence de l'hydrogène dans une proportion bien supérieure à celle des autres impuretés (0,072 à 0,083) nous permet de nous rendre compte des propriétés mécaniques caractéristiques du fer électrolytique. Nous avons vu, en effet, que le fer ainsi obtenu est dur et cassant, au point de pouvoir être facilement réduit en poudre, alors qu'il devient doux et malléable sous l'action de la chaleur.

Quant aux propriétés magnétiques du fer électrolytique, on sait qu'elles sont profondément modifiées par la chaleur. Des études entreprises au même laboratoire que ci-dessus ont permis d'utiliser la relation qui existe entre la force coercitive, la perméabilité, les constantes hystérésitiques du fer et la température à laquelle il est soumis. En précipitant du fer d'une solution de sulfate ferreux légèrement acide et contenant également une petite quantité de sulfate d'ammonium, on a pu préparer des plaques de fer électrolytique ayant 2,5 cm. d'épaisseur ; les plaques unies étaient façonnées en anneau par forage et meulage, mais en prenant bien garde d'échauffer le métal.

Le premier échantillon soumis aux essais avait un rayon moyen de 4,34 cm. et une section droite rectangulaire de 1,158 sur 1,278 cm.; l'enroulement primaire, en fil de 1,024 mm. de diamètre, avait été choisi de manière à donner une intensité de champ de 20 gauss pour un courant primaire de 1 ampère; l'enroulement secondaire comprenait 350 spires de fil de 0,405 mm. de diamètre. On a pu ainsi obtenir la courbe I de la figure 237 qui permet de révéler quelques propriétés remarquables du métal. Le fer étudié est évidemment très dur ; sa force coercitive est de 18 gauss et sa rétentivité de 10000 gauss.

Pour étudier l'action de la chaleur sur les propriétés du fer, on a débarrassé l'anneau de ses enroulements, puis, après l'avoir enduit d'une couche d'oxyde de magnésium, on l'a soumis pendant huit heures à la température de 1200°C. Il fut alors trouvé beaucoup plus doux que précédemment, comme on devait s'y attendre, et son essai par la méthode progressive donna, pour l'induction, des valeurs de 17 p. 100 plus élevées que celles fournies par la méthode des renversements. On a pu établir de cette façon la courbe III qui dénote, par comparaison, une profonde modification sous l'action de l'élévation de température. Le fer se

trouve alors dans une condition assez voisine de l'acier doux, avec une force coercitive de 2,5 gauss environ et une rétentivité de 12 500. En le soumettant à une nouvelle élévation de température, supérieure à 1 200°, on ne constate pas de changement appréciable quant à ses propriétés magnétiques.

Un troisième essai fut effectué au moyen d'un anneau de fer

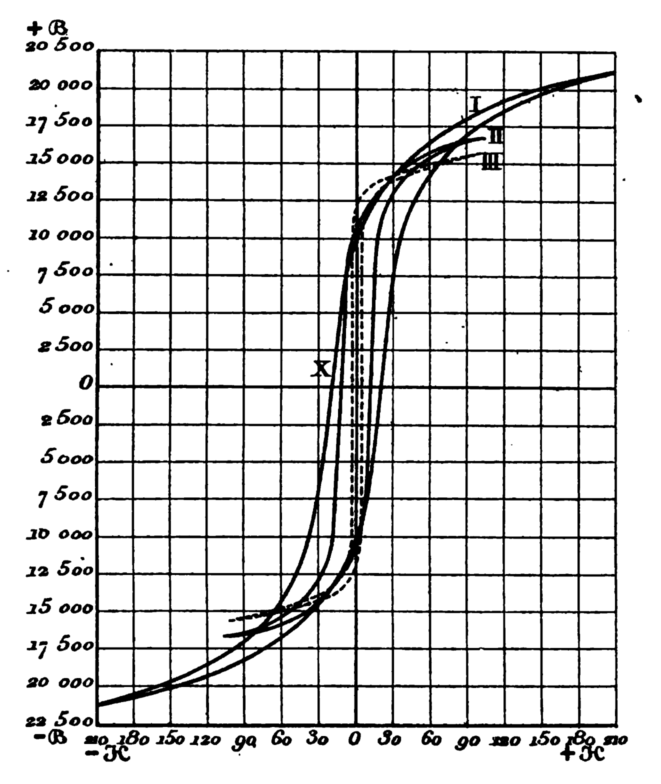


Fig. 237. — Propriétés magnétiques du fer électrolytique.

électrolytique précipité d'une solution sensiblement plus neutre que précédemment ; cet anneau avait un rayon moyen de 4,175 cm. avec une largeur en section droite de 0,97 cm. sur 0,768 d'épaisseur. Les nombres respectifs des spires primaires et secondaires étaient de 418 et de 350. Cet anneau a fourni la courbe II, tout à fait analogue à la courbe I, à cela près que les particularités en sont moins accentuées ; le fer est encore très dur, mais moins que le premier échantillon.

Bain électrolytique d'aciération. — Jusqu'ici, on n'était arrivé que très difficilement à former une enveloppe galvanique de fer sur les objets métalliques, car il était toujours difficile d'obtenir une couche ayant à la fois de l'adhérence et de l'uniformité. D'après un brevet récent, on peut obtenir un excellent bain d'aciération en faisant dissoudre, dans un récipient en fonte à moitié rempli par un volume d'eau de 50 litres, 1 kilogramme de bromure de potassium et 5 kilogrammes de sel ammoniac. On ajoute à cette solution à peu près 5 kilogrammes de limaille de fer (ou de fonte et acier), puis on chauffe le bain en remplaçant constamment l'eau qui s'évapore et on laisse refroidir. Enfin, on remplit complètement d'eau froide le récipient, sans éloigner la limaille.

Le bain ainsi formé a une durée illimitée; lorsqu'il devient trouble à force d'usage, on se contente de l'échauffer pendant quelques instants et de l'additionner de petites quantités de bromure de potassium et de sel ammoniac pour le clarifier et le rendre de nouveau propre à des dépôts galvaniques semblables.

Ajoutons à cela que le procédé Sprague consiste à se servir de chlorure double de fer et d'ammonium qui semble être plus avantageux que le sulfate et qu'il est bon d'additionner d'une certaine proportion de glycérine pour en retarder l'altération.

Le bain Austin se compose d'une solution de sulfate ferreux et de sulfate de magnésie, neutralisée par du carbonate de magnésie. L'objet à recouvrir de fer est en relation avec le pôle négatif de la source d'électricité, tandis qu'une anode en fer ayant à peu près les mêmes dimensions que ce dernier communique avec le pôle positif. Le succès de l'opération dépend de la densité du courant, laquelle ne doit pas être supérieure à 1,8 ampère par mètre carré de l'objet à recouvrir.

Electrogravure. — On doit à M. Rieder un procédé qui permet d'obtenir des planches de cuivre ou d'acier destinées à la reproduction de certains dessins et qui donne de très bons résultats. En principe, on se sert d'un récipient (fig. 238) renfermant du chlorure d'ammonium AzH^4Cl, faisant fonction d'électrolyte et dans lequel plonge un bloc de plâtre portant l'empreinte du relief à graver. Sous ce bloc de plâtre, imaginons un fil de fer en spirale

plongeant dans le liquide et faisant fonction de cathode, l'anode étant constituée par la plaque d'acier à graver qui vient s'appliquer sur le côté en relief du bloc de plâtre.

La plaque d'acier se trouve donc en présence de la surface en relief du plâtre imprégné de liquide par porosité : elle ne sera donc en contact avec le liquide qu'aux points saillants du relief. Si donc, on fait passer le courant à travers l'ensemble, le fer se dissoudra aux points de contact; leur nombre augmentera peu à peu et l'opération sera achevée dès que tous les points de la surface de la plaque seront en contact avec le modèle.

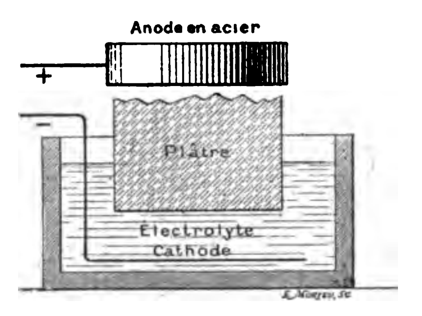


Fig. 238. — Principe d'un appareil d'électrogravure.

Bien que ce procédé soit très simple en apparence, il présente un grand nombre de difficultés pour pouvoir être réalisé pratiquement, car d'un côté, la diffusion se fait difficilement dans le bloc de plâtre et de l'autre le liquide d'imprégnation s'appauvrit constamment en chlorure; de plus, l'acier renferme des parties insolubles et notamment du carbone, qu'il faut éliminer au fur et à mesure de l'attaque.

Dans un modèle récent d'appareil d'électrogravure (fig. 239), le bloc de plâtre fixé dans un châssis en fonte à l'aide de deux vis coniques repose sur une table mobile dans le sens vertical et mue par un excentrique. Sur cette table mécanique, se trouve la plaque servant de châssis à la pièce du métal à graver; cette dernière est également mobile. Un charriot placé derrière la table porte une brosse animée d'un mouvement circulaire qui a pour mission de nettoyer constamment la plaque d'acier. Cette brosse reçoit un filet d'eau en même temps qu'on fait courir sur le modèle un rouleau imbibé qui lui apporte le liquide électrolytique frais et rend en même temps uniforme la distribution de ce liquide à la surface du modèle.

Pour mettre l'opération en marche, on place le modèle sur la plaque d'acier à l'aide de la table mobile, de façon qu'il ne se produise aucun choc et le modèle reste environ quinze secondes en

contact, puis il est écarté. C'est à ce moment-là que le nettoyage a lieu. Le chariot à brosse s'étant retiré, le modèle vient s'appuyer de nouveau et ainsi de suite, jusqu'à ce que le dépôt soit complètement effectué.

La tension nécessaire à cette opération varie entre 12 et 15 volts.

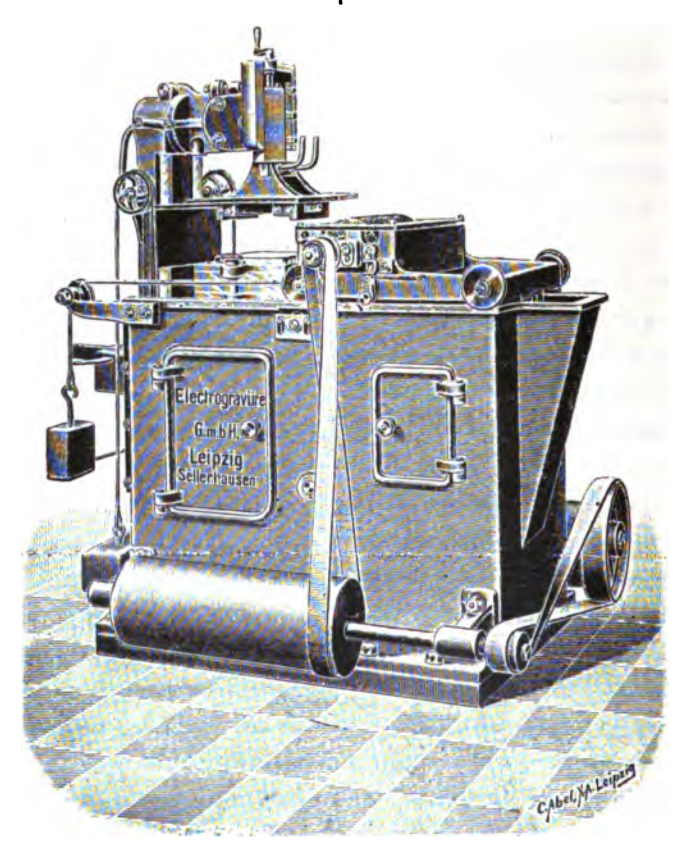


Fig. 239. — Vue extérieure d'un appareil industriel d'électrogravure.

L'intensité du courant se règle d'elle-même par l'étendue du contact momentané : pour des plaques ayant environ 600 centimètres carrés de surface, on peut atteindre 50 ampères si l'attaque embrasse toute la surface.

Antimoine. — L'antimoine existe dans la nature à l'état natif ou allié à d'autres métaux ; en Algérie, on rencontre également

l'oxyde Sb^2O^3 qui y est exploité. Mais son principal minerai est la stibine Sb^2S^3, qui forme de nombreux filons dans beaucoup de contrées. En France, on la rencontre en abondance dans le Puy-de-Dôme, où son exploitation est de plus en plus prospère, alors que celle de la galène ou sulfure de plomb diminue au contraire chaque jour.

La méthode habituelle d'extraction du métal consiste à séparer d'abord, par une simple fusion, le sulfure du quartz et des autres roches avec lesquelles il est presque toujours mélangé. On obtient ainsi une masse grise, formée d'aiguilles cristallines à éclat métallique. Pour préparer le métal pur, on fait subir à ce minerai pulvérisé un grillage, en le chauffant dans un courant d'air sur la sole d'un four à réverbère ; cette opération a pour but de lui faire perdre une partie du soufre qu'il contient et qui se dégage sous forme de gaz sulfureux. Le produit ainsi obtenu est de l'oxyde d'antimoine mélangé avec un peu de sulfure : on l'additionne de carbonate de soude et de charbon et on lui fait subir une forte calcination dans un creuset. Il se forme alors une scorie composée de sulfure double d'antimoine et de sodium et de l'antimoine métallique.

Pour purifier le métal, on le fait fondre avec une petite quantité de nitrate et de carbonate de sodium pour le débarrasser des métaux étrangers et de l'arsenic qui ont été entraînés pendant l'opération. L'antimoine préparé dans ces conditions peut être directement utilisé dans l'industrie.

On peut également préparer ce métal en fondant la stibine avec du fer ; celui-ci s'empare du soufre et met l'antimoine en liberté, d'après la réaction :

$$Sb^2S^3 + 3Fe = 2Sb + 3FeS.$$

L'antimoine métallique se présente sous forme d'un corps blanc d'argent, très cassant, dont la densité est de 6,715. Son point de fusion est de 630°. Il ne se volatilise qu'au rouge blanc et cristallise par refroidissement lent en rhomboèdres isomorphes avec l'arsenic. Il est inoxydable à l'air, à la température ordinaire, mais au rouge, il donne un oxyde volatil Sb^2O^3. Lorsqu'il est finement pulvérisé, il brûle comme l'arsenic dans le chlore en

donnant du chlorure d'antimoine Sb Cl^5. Il brûle également dans le brome et dans la vapeur d'iode.

Les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés et chauds dissolvent lentement l'antimoine ; l'acide nitrique l'oxyde et le transforme en anhydride antimonique; l'eau régale contenant un excès d'acide chlorhydrique le dissout en donnant un chlorure différent de celui qui donne le chlore et répondant à la formule $SbCl^3$.

Les propriétés chimiques de l'antimoine font que souvent ce corps est étudié à côté de l'arsenic, la plupart des composés de ces deux substances ayant des caractères d'isomorphisme assez prononcés ; mais les analogies qu'il présente avec le bismuth le font aussi souvent placer, en chimie, à côté de ce métal.

Extraction de l'antimoine par voie électrochimique. — Il est facile, dans le laboratoire, d'obtenir de l'antimoine en précipitant celui-ci à l'aide d'une dissolution chlorhydrique. Si l'on ajoute à la dissolution une certaine quantité d'oxalate de potassium, le métal est facilement réduit, mais il s'attache à l'électrode. Pour obtenir un enduit solide, il suffit d'additionner la liqueur de tartrate alcalin, mais alors la séparation ne s'effectue que très lentement.

La précipitation de l'antimoine s'effectue également dans de bonnes conditions lorsqu'on électrolyse une dissolution de ses sulfosels : on ajoute à la solution de l'hydrogène sulfuré, et l'on verse du sulfhydrate d'ammonium en excès. La réduction est, du reste, accélérée par l'addition d'une petite quantité de sulfate d'ammonium.

Les premières méthodes industrielles pour l'obtention de l'antimoine par voie électrolytique sont dues à Classen et à Ludwig qui tentèrent quelques essais pour extraire le métal de son sulfure, mais elles n'ont pas été couronnées de succès et n'ont pu, par suite, être appliquées. Un grand nombre de savants et d'industriels ont pu cependant, dans ces dix dernières années, envisager cette question à beaucoup de points de vue différents et montrer qu'il était possible d'extraire le métal de son minerai par voie électrolytique. En Allemagne notamment, les travaux de Borchers, et plus tard ceux d'Engelhardt, de la maison Siemens et Halske,

ceux beaucoup plus récents de MM. Thomas et Izart, ont brillamment éclairé la question ; mais le prix élevé de la matière première servant à l'électrolyse, c'est-à-dire du sulfure de sodium, n'a pas permis, au début, de continuer les essais commencés.

On avait en effet reconnu que la méthode la plus rationnelle de traitement du minerai, la stibine, était de dissoudre ce dernier dans une solution de sulfure alcalin et d'électrolyser cette liqueur tout comme lorsqu'on effectue l'analyse électrolytique des sels d'antimoine. Le problème consiste donc, étant donnée la stibine, d'en retirer le métal aussi pur que possible et de chercher également à tirer le meilleur parti possible du soufre qui, dans les procédés métallurgiques ordinaires, se perd à l'état de gaz sulfureux. L'emploi du four électrique n'est pas pratique, car il ne permet pas d'obtenir le métal pur ni d'utiliser le soufre. Il faut donc avoir recours à la voie humide : dans cette voie, ce sont, parmi les sels d'antimoine, les sulfosels qui donnent les meilleurs résultats. Mais même dans ce cas, on ne peut employer les sels à acides organiques, tels que les tartrates, oxalates, car ils ne peuvent être obtenus à un prix suffisamment bas pour pouvoir être utilisés dans l'industrie. Il reste donc les sels ordinaires, tels que les chlorures, bromures et iodures ainsi que les sulfures en solution qui donnent des résultats intéressants, mais variables, d'après les méthodes propres à chaque composé, ainsi que nous allons le voir par la description des principales d'entre elles usitées jusqu'à ce jour.

Traitement électrolytique de la stibine (sulfure d'antimoine). — Nour allons d'abord dire quelques mots des procédés qui, chronologiquement parlant, méritent quelque intérêt et nous étudierons ensuite plus en détail les méthodes qui permettent d'espérer une solution intéressante de la question, au point de vue industriel.

1° *Procédé Kopp.* — Dans ce procédé, on cherche à extraire l'antimoine de son trichlorure $SbCl^3$, et pour cela, on part de la stibine que l'on traite par des solutions de sels ferriques, d'après l'équation :

$$3Fe^2Cl^6 + Sb^2S^3 = 6FeCl^2 + 2SbCl^3 + 3S.$$

Cette réaction est du reste facilitée par l'addition d'une petite quantité d'acide chlorhydrique ou, mieux encore, de chlorure de sodium. La solution de chlorure d'antimoine ainsi obtenue est amenée dans le compartiment cathodique d'un appareil d'électrolyse et elle est séparée du compartiment anodique par un diaphragme ; ce dernier compartiment renferme le protochlorure de fer produit au cours de la précédente réaction. Les électrodes peuvent être constituées par du plomb, mais il est préférable que l'anode soit en charbon et la cathode seulement en plomb.

Pendant l'opération électrolytique, le chlorure $SbCl^3$ se décompose par l'action du courant ; l'antimoine métallique se porte sur la cathode, tandis que le chlore se dirige vers le compartiment de l'anode où il transforme le protochlorure de fer en perchlorure, qui, se trouvant ainsi régénéré, peut servir à de nouvelles opérations. La densité du courant est de 40 ampères environ par mètre carré, la température nécessaire à l'électrolyse étant de 50° environ.

2° *Procédé Siemens et Halske*. — La méthode de Siemens et Halske pour l'extraction électrolytique de l'antimoine consiste à dissoudre la stibine par traitement avec des sulfures, des sulfhydrates ou des polysulfures alcalins et à soumettre ensuite cette solution à l'électrolyse.

Le minerai pulvérisé est lessivé avec une solution de sulfhydrate de sodium NaHS ou d'un autre sulfhydrate. Le sulfure d'antimoine est ainsi dissous et il se forme un sulfure double d'antimoine et de sodium, d'après la réaction chimique suivante :

$$Sb^2S^3 + 6NaHS = (Sb^2S^3 . 3Na^2S) + 3H^2S.$$

C'est cette solution que l'on amène vers les compartiments cathodiques du bain qui, à l'aide de diaphragmes, est divisé en une série de compartiments de cathodes et d'anodes. Les premiers sont ouverts et contiennent des plaques de cuivre ou d'antimoine, tandis que les seconds sont fermés de manière à ce que les gaz ne les pénètrent pas : ils renferment de plus des anodes insolubles en charbon ou en platine.

La réaction qui se passe alors aux cathodes est la suivante :

l'hydrogène dégagé au cours de l'opération électrolytique se porte sur le sulfure double d'antimoine et de sodium ; il en résulte la formation d'un sulfure acide de sodium et l'élimination de l'antimoine métallique, d'après l'équation :

$$(Sb^2S^3, 3Na^2S) + 6H = 2Sb + 6NaHS.$$

Ainsi donc, outre l'antimoine, on obtient une lessive qui peut être employée de nouveau comme dissolvant de ce métal. Dans les compartiments anodiques, la solution d'un chlorure alcalin est décomposée. Lorsque les résidus de la lixiviation du minerai contiennent de l'or, de l'argent, du cuivre, du mercure ou d'autres métaux, le chlore mis en liberté doit servir à dissoudre ces éléments et à les transformer en chlorures. S'il n'y a dans la solution aucun des métaux mentionnés, on doit chercher à utiliser le chlore d'une autre façon, par exemple au blanchiment.

Ce procédé, qui s'applique d'une façon très satisfaisante à l'extraction de l'antimoine de ses minerais sulfurés ou des produits métallurgiques, est surtout intéressant parce qu'il permet de supprimer le soufre avant l'arrivée aux électrolyseurs. On lui a simplement reproché quelquefois sa complication par l'usage du chlorure de sodium dans le compartiment anodique pour recueillir le chlore à l'anode, la construction de l'électrolyseur étant déjà assez compliquée par la présence d'un diaphragme.

3° *Procédé Engelhardt.* — M. Engelhardt, directeur des travaux électrochimiques de la Société Siemens et Halske, de Vienne, a pu obtenir des plaques cohérentes d'antimoine électrolytique titrant 99,69 p. 100 de métal en électrolysant des solutions de sulfo-antimonites. Ces plaques (fig. 240 et 241) qui sont de couleur grise et qui ont 2 millimètres environ d'épaisseur, sont striées et mamelonnées sur le côté qui était en contact avec l'électrolyte, tandis que, sur l'autre côté, elles sont lisses et offrent par places un éclat métallique blanc d'argent. Leur cassure est cristalline et elles offrent une grande fragilité, ce qui permet de les casser en très petits fragments et même de les pulvériser avec facilité.

Comme impuretés, le métal obtenu par M. Engelhardt contient surtout du soufre, avec des traces de fer, de sodium, de plomb et

de cuivre. Il peut être employé directement, sans raffinage, pour la plupart des usages auxquels on destine ordinairement l'antimoine.

4° *Procédé Borchers.* — S'appuyant sur une série d'expériences effectuées par lui-même, Borchers a proposé, pour extraire l'antimoine de la stibine, un procédé dans lequel il se sert d'anodes insolubles, le dissolvant choisi étant du sulfure de sodium.





Fig. 240 et 241. — Plaques d'antimoine électrolytique.

La décomposition du sulfure double s'effectue très facilement par le courant lorsqu'il y a un atome de sodium pour un atome de soufre, c'est-à-dire trois molécules de sulfure de sodium Na^2S par molécule de trisulfure d'antimoine Sb^2S^3. L'addition de sel marin à la solution de sulfure, dans la proportion de 3 p. 100 environ, a pour résultat de favoriser la séparation du sulfure de fer dissous et de diminuer en même temps la résistance électrique du liquide.

Les cellules de décomposition sont des vases de fer servant de cathodes; comme anodes, on se sert de plaques de plomb; la tension nécessaire pour la décomposition s'élève pour chaque cellule à 2 volts ou 2,5 volts environ, la densité de courant étant de 40 à 50 ampères par mètre carré.

Pendant l'électrolyse, l'eau est décomposée par le courant en oxygène et hydrogène ; à la cathode, la décomposition s'effectue d'après l'équation suivante :

$$Sb^2S^3 + 3Na2S + 6H = 2Sb + 6NaHS,$$

et à l'anode, suivant l'équation :

$$6NaHS + 3O = 3H^2O + 6NaS.$$

Mais, par suite de la circulation irrégulière de l'électrolyte, il se produit, lors de l'électrolyse, d'autres réactions comme il est facile d'en juger par la présence d'hydrosulfure, de sulfure et d'hyposulfite de sodium, dans le bain.

Suivant la densité du courant, l'antimoine est séparé à l'état pulvérulent ou sous forme d'écailles brillantes ; une partie du

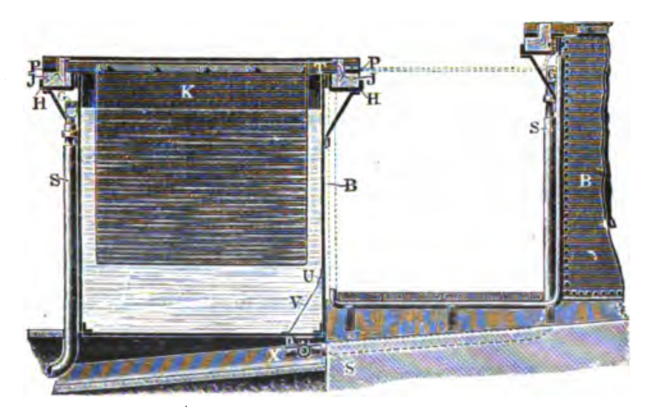


Fig. 242. — Appareil de Borchers pour la préparation électrolytique de l'antimoine.

métal adhère aux cathodes de fer tandis que l'autre tombe au fond des cellules à décomposition. Le métal en contact avec le fer peut être enlevé au moyen de brosses en acier ; une fois obtenu, il doit être lavé, desséché et fondu ensuite avec du verre d'antimoine ; il possède alors une grande pureté et peut être utilisé tel quel dans l'industrie.

Parmi les appareils que Borchers a proposés pour l'extraction de l'antimoine de ses minerais, nous signalerons celui représenté par la fig. 242. Dans un bassin en fer B, sont suspendues alter-

nativement les anodes et les cathodes K. Lorsque les bains sont associés en tension, un tuyau S amène le liquide d'un vase dans le suivant et, comme il doit être constitué par une matière non conductrice, il est généralement en caoutchouc. Le liquide doit pénétrer dans les vases par leur partie inférieure et pour cela, on établit au-dessous du fond des vases un robinet D à trois voies qui permet, lors de la vidange d'un vase, d'empêcher pendant ce temps l'afflux du liquide du vase précédent.

Afin que la dissémination du liquide dans le vase se fasse convenablement, on a adapté sur le fond du vase une lame inclinée V, sur le bord supérieur de laquelle vient s'appuyer une autre lame *U* fixée à la paroi latérale. Il en résulte une fente étroite, par laquelle le courant liquide pénètre dans le vase. La lame V, qui n'est pas rivée tout à fait immédiatement sur le fond du vase, est aussi destinée à empêcher, lors de la vidange du liquide, l'entraînement de l'antimoine déposé à la partie inférieure de l'électrolyseur. La lettre P représentée sur la figure indique les points de contact des conducteurs positifs, constitués par des bandes de cuivre ou de fer, sur lesquelles reposent des pièces métalliques servant à suspendre les anodes en plomb.

5° *Procédé Izart et Thomas.* — Dans leur procédé, MM. Izart et Thomas traitent d'abord le minerai d'antimoine par une solution de sulfure de sodium, ce qui donne un sulfo-antimonite de soude. Celui-ci, obtenu à froid par simple lavage, est ensuite introduit dans le compartiment cathodique d'un électrolyseur à diaphragme, et, dans le compartiment anodique, on introduit une solution de soude à son minimum de résistivité, c'est-à-dire dans les proportions de 17 p. 100 environ.

Pendant l'électrolyse, la cathode se recouvre d'un très beau dépôt d'antimoine, adhérent et brillant, tandis que les ions du soufre libéré traversent le diaphragme et vont progressivement sulfurer la soude. Si alors on arrête l'opération au monosulfure Na^2S, ce qui se constate par des prises d'essai, il suffit de faire évaporer la solution pour obtenir des cristaux de sulfure. Mais, pratiquement, cette opération est inutile ; la liqueur du compartiment anodique pouvant servir à lessiver directement une

nouvelle quantité de minerai, il suffit de se procurer la quantité de sulfure de sodium nécessaire à l'amorçage de l'opération.

De cette façon, la matière première est la soude, corps d'une valeur commerciale abordable et proportionnellement bien inférieure à celle du sulfure de sodium qui cristallise avec un nombre pas trop grand de molécules d'eau.

Les réactions qui se passent au cours de l'électrolyse sont les suivantes : la stibine se dissout d'abord à l'état de sulfo-antimonite normal suivant l'équation :

$$Sb^2S^3 + 3Na^2S = 2SbS^3Na^3;$$

puis, dans le compartiment anodique, l'électrolyse met en liberté l'antimoine qui se dépose et le soufre qui traverse le diaphragme ; le sulfure de sodium est ainsi régénéré et permet une nouvelle dissolution :

$$2SbS^3Na^3 = 2Sb + 3S + 3Na^2S.$$

Dans le compartiment anodique, il y a électrolyse de trois molécules d'eau suivant l'équation :

$$3H^2O = 6H + 3O;$$

les ions de soufre, en présence de soude et d'hydrogène naissant, donnent d'abord du monosulfure :

$$6NaOH + 3S + 6H = 3Na^2S + 6H^2O,$$

puis, il y a formation de polysulfures, suivant les réactions habituelles.

Suivant la richesse de la soude, il peut se former également du sulfhydrate, lequel donne de suite naissance à un polysulfure au contact de l'oxygène. On a, en effet :

$$6NaOH + 6S + 12H = 6NaHS + 6H^2O$$

et

$$6NaHS + 3O = 3Na^2S^2 + 3H^2O.$$

En somme, le soufre est toujours absorbé et l'on peut, grâce au diaphragme, mener très loin la sulfuration ; cependant, comme nous venons de le voir, il y a intérêt à s'arrêter au monosulfure,

puisque le sous-produit ainsi obtenu est une matière première.

Le procédé Izart et Thomas a fait l'objet d'une entreprise industrielle et c'est près de la concession d'antimoine de Cassagnas (Lozère) que les minerais de cette mine ont été traités. Les expériences pratiques furent de deux genres : les essais qualificatifs ou démonstratifs et les essais quantitatifs.

Au début de l'électrolyse, la liqueur du compartiment anodique, composée, comme nous l'avons dit, de soude à 17 p. 100, exigeait 32 centimètres cubes de solution acide pour être saturée ; à la fin de l'opération, elle n'en exigeait plus que 0,5, tandis qu'il fallait 20 centimètres cubes de la solution de plomb (litharge dans soude caustique) pour précipiter tous les sulfures qui avaient pris naissance pendant l'électrolyse. D'autre part, on pouvait obtenir par évaporation une faible quantité de sel cristallisé de Schlippe, puis du monosulfure de sodium et aussi une faible quantité d'hyposulfite. Les eaux-mères paraissaient enfin contenir une petite quantité de sulfate de soude, composé d'oxydation dont la formation s'explique par l'électrolyse de l'eau.

MM. Izart et Thomas ont pu constater avec satisfaction que si l'on arrête l'opération au moment où la soude est entièrement saturée, il ne se produit pas de polysulfures, substances qui, ainsi que nous le savons, constituent le plus grave inconvénient des procédés électrolytiques.

Les essais quantitatifs ont permis de constater que pour une dépense d'énergie égale à 1 kilowatt-heure, le poids d'antimoine recueilli est de 555 grammes ; dans une autre installation, effectuée dans une concession d'antimoine située au cœur de la région pyrénéenne, ce rendement a pu être élevé à 621 grammes par kilowatt-heure, en abaissant un peu la densité du courant.

Ces travaux sur la préparation industrielle de l'antimoine par électrolyse sont de grande importance, car ils nous permettent d'établir une comparaison entre les procédés actuels de la métallurgie et les procédés électrolytiques qui viendront sans doute bientôt se substituer à eux.

« En effet, dit M. Izart, la méthode la plus économique paraît être celle de la désulfuration au moyen des vieux déchets de fer ; mais en outre que le métal est plus ou moins impur et exige plu-

sieurs fusions, elle n'est applicable qu'aux minerais qui veulent bien se fondre, c'est-à-dire à ceux contenant au moins 40 à 45 p. 100 de métal ; au-dessous de ce pourcentage, il faut convertir au préalable le sulfure en oxyde ou antimoniate d'oxyde par grillage au coke dans un four spécial, et réduire cet oxyde par le charbon additionné de fondants convenables. Mais cette double opération ne permet pas elle-même de tirer parti, d'une façon rémunératrice, des minerais au-dessous de 10 p. 100, de sorte que ces derniers sont perdus. Or, si l'on considère que, dans une mine, les minerais quartzeux à 10 p. 100 ou les déblais de galeries qui ne peuvent supporter économiquement le triage ou l'enrichissement mécanique, constituent le plus souvent la majeure partie de l'extraction, l'on voit que l'avantage revient sans hésiter au procédé électrique. »

Ce dernier, en effet, par sa méthode de dissolution chimique, permet de tirer parti de tous les minerais, aussi bien des riches que des pauvres et d'obtenir un métal doué d'excellentes qualités pour les différents usages auxquels on le destine.

Traitement électrolytique de l'antimoine brut aurifère. — On a cherché à effectuer dans de bonnes conditions de rendement le traitement de l'antimoine brut aurifère, principalement à Lixa, en Portugal, mais le procédé employé entraînant de trop grosses dépenses, on a dû l'abandonner. D'après ce procédé, on employait comme anodes des plaques constituées par l'antimoine aurifère et comme électrolyte, une solution de perchlorure d'antimoine; celle-ci était obtenue par dissolution de protochlorure d'antimoine dans une lessive de chlorure de sodium, de potassium ou d'ammonium très concentrée et acidifiée par l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on fait passer le courant à travers l'électrolyte, les anodes sont peu à peu dissoutes; l'antimoine est séparé sur les cathodes, tandis que l'or se précipite à l'état pulvérulent sur le fond des cellules de décomposition. L'emploi d'anodes solubles n'a pas pu, malheureusement, abaisser le prix de revient du métal préparé dans ces conditions; du reste, ce procédé ne permet jamais de donner un dépôt d'antimoine directement utilisable et pouvant être livré au commerce : il doit être refondu et cela est

toujours un inconvénient qui s'oppose à la pleine réussite des procédés qui ne peuvent pas aller à l'encontre de la formation pulvérulente ou spongieuse des métaux préparés électrolytiquement.

Applications industrielles de l'antimoine. — L'antimoine sert à de nombreuses industries. Avec la plupart des métaux, il forme des combinaisons chimiques (speiss et alliages d'antimoine) qui se distinguent par une dureté et une fragilité particulières ainsi que par une grande résistance aux influences chimiques. C'est à cause de ces propriétés que l'antimoine est très fréquemment employé pour la préparation d'alliages, pour recouvrir d'autres métaux, ainsi que dans la métallochromie.

Le métal anglais est un alliage comprenant de l'étain, du bismuth, du cuivre et de l'antimoine, dont 7 p. 100 de ce dernier corps. Les caractères d'imprimerie renferment 25 p. 100 d'antimoine allié à une certaine quantité de plomb et d'étain. En outre, on emploie l'antimoine, depuis quelque temps, dans l'industrie électrique, pour fabriquer les grillages d'accumulateurs afin d'augmenter leur solidité. En mécanique, il sert pour les alliages-antifrictions qui acquièrent de jour en jour une importance plus grande.

Depuis 1900, la production de l'antimoine est du reste de plus en plus prospère, principalement en France ; en effet, en 1898, on exportait de France environ 10 596 tonnes d'antimoine ; en 1901, cette exportation est montée à 741 020 tonnes et en 1903, à 1 358 300 tonnes. Ajoutons à cela que contrairement à ce qui se passe pour la fabrication de la plupart des métaux, toutes les matières premières utilisées dans l'industrie de l'antimoine sont extraites du sol français. L'emploi des méthodes électrolytiques, se substituant peu à peu aux procédés métallurgiques purs nous laissant espérer encore davantage, en nous permettant, par la proximité des gisements de ce métal et des grandes chutes hydrauliques, d'obtenir l'antimoine au plus bas prix possible.

BIBLIOGRAPHIE

Appareil destiné au zingage électrique des tôles (*Journal de l'électrolyse*, 1er janvier 1904, p. 17).

Procédé de Sherard pour la galvanisation avec le gris de zinc (*Bulletin de la Société d'encouragement*, janvier 1905, p. 152).

La galvanisation du fer par électrolyse (Ad. Jouve, *l'Electricien*, 4 juillet 1903, p. 12).

La galvanisation électrolytique (*Journal de l'Electrolyse*, 1er septembre 1904, p. 7).

Recherches sur les circonstances de formation des dépôts spongieux de zinc électrolytique (Fœrster et Günther, *Zeitschrift für Elektrochemie*, t. 6, p. 301, 30 novembre 1899).

Procédé électrochimique Steinhart, Vogel et Fry pour l'extraction du zinc de son oxyde (*L'Eclairage électrique*, 24 février 1900, p. 311).

Le traitement électrolytique des minerais de zinc (*L'Eclairage électrique*, 9 juin 1900, p. CXXII).

Etat actuel de l'industrie du zinc électrolytique en Allemagne (*L'Eclairage électrique*, 16 septembre 1899, p. 480).

Electrolyse du zinc en solution de chlorure de zinc. Des conditions à remplir pour obtenir des dépôts compacts exempts de zinc spongieux (Fœrster et Günther, *Zeitschrift für Elektrochemie*, 9 juillet 1898 et *l'Eclairage électrique*, 3 décembre 1898, p. 414).

Procédé Cowper-Cowles pour la galvanisation électrique des tubes de fer (*L'Eclairage électrique*, 3 décembre 1898, p. 413).

Sur l'adhérence du zinc électrolytique à l'acier (Sherard Cowper-Cowles, *The Electrician*, t. 46, p. 434, 19 janvier 1901).

Procédé Columbus pour galvaniser les plaques de fer (*L'Eclairage électrique*, 25 mai 1901. p. CI).

Procédé et électrolyseur Stepanow pour l'extraction du zinc de ses minerais et pour déposer ce métal des solutions de son sulfate (*L'Eclairage électrique*, 26 janvier 1901, p. 150 et 25 mai 1901, p. CI).

Procédé Rothmann pour le traitement électrolytique des minerais et déchets de zinc (*L'Eclairage électrique*, 12 avril 1902, p. XX).

Procédé Swinburne et Ashcroft pour le traitement des minerais de zinc complexes (*L'Eclairage électrique*, 12 avril 1902, p. XX).

Procédé Cowper-Cowles pour le traitement des minerais de zinc complexes (*L'Eclairage électrique*, 12 avril 1902, p. XXI et XXII).

Production électrolytique du zinc avec sous-produits à l'anode (Routschewsky, *l'Eclairage électrique*, 7 décembre 1901, p. CXXXV).

Galvanisation électrique du fer par le procédé Goldbey (*Electrical Review*, New-York, t. 43, p. 156, 1er août 1903 et *l'Eclairage électrique*, 9 janvier 1904, p. XXIV).

Traitement électrolytique des minerais de zinc (*L'Eclairage électrique*, 9 juin 1900, p. CXXII).

Recherches sur les circonstances de formation des dépôts spongieux de zinc élec-

trolytique (Fœrster et Günther, *Zeitschrift für Elektrochemie*, t. 6, p. 301, 30 novembre 1899 et *l'Eclairage électrique*, 27 janvier 1900, p. 148).

Extraction et raffinage électrolytique du zinc (J. Izart, *l'Industrie électrique*, 10 octobre 1904, p. 476).

Etat actuel de l'industrie électrométallurgique du zinc (J. Izart, *l'Industrie électrique*, 25 juillet 1904, p. 333).

Procédé Cassel et Kjellin pour l'obtention électrolytique du zinc (E. Urbain, *Revue générale des Sciences*, 15 juillet 1895, p. 597).

Réduction électrolytique du zinc et de ses sels fondus (A. Bainville, *l'Electricien*, 19 novembre 1904, p. 329).

Extraction électrolytique du zinc par le procédé Hœpfner (Brochet, *l'Electrométallurgie à l'Exposition de 1900*, p. 12-107, Paris, Dunod, 1902).

Préparation électrochimique du zinc (Blas et Miest, *Essai d'application de l'électrolyse à la métallurgie*, Paris, 1882).

Séparation et récupération, par voie électrolytique, du zinc de l'écume de zinc (Rösnig, *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. 263, 1887, p. 93 et *Preuss-Zeitschrift*, 1886, p. 91).

Electrolyse du sulfate de zinc pour la préparation de ce dernier métal (Kiliani, *Berg-und Hüttenmännische Zeitung*, 1883, p. 215).

Conditions nécessaires à l'obtention du zinc pur (Mylius et Fromm, *Zeitschrift für anorganische Chemie*, t. 9, 1895, p. 144).

Sur les causes de la formation du zinc spongieux (Nahnsen, *Berg-und Hüttenmännische Zeitung*, 1891. p. 393).

Sur la formation de l'éponge de zinc (Mylius et Fromm, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 27, p. 630.

Traitement électrolytique des galènes blendeuses et argentifères (Borchers, *Jahrbuch der Elektrochemie*, vol. 2, p. 160).

Extraction électrolytique du zinc de ses minerais (*Journal de l'Electrolyse*, juin 1900, p. 9).

Procédé Létrange pour la fabrication électrochimique du zinc (H. Fontaine, *l'Electrolyse*, p. 321).

Procédé Lamotte-Doncet pour la préparation électrochimique du zinc (H. Fontaine, *l'Electrolyse*, p. 324),

Préparation électrochimique du zinc : procédé Borchers (E. Dacremont, *Traité d'Electricité*, t. 2, p. 381, Dunod, Paris, 1900).

La galvanisation des tôles (*La Nature*, 26 janvier 1895, p. 142).

La Chimie des dépôts galvaniques (A. Bainville, *l'Electricien*, 14 octobre, 1905, p. 247).

La galvanisation à froid ou zingage électrochimique (L. Quivy, Paris, Béranger, 1899).

Electrolyse du chlorure de plomb fondu (Duchesne, *Exercices d'Electrochimie*, p. 49, Paris, Béranger, 1897).

Perfectionnements relatifs au raffinage électrolytique du plomb et des alliages de plomb (Betts, *la Houille Blanche*, mai 1903, p. 155).

Préparation et raffinage du plomb par électrolyse (J. Izart, *l'Industrie électrique*, 25 août 1904, p. 379).

Electrolyseur Tommasi pour la préparation du plomb spongieux (*L'Electricien*, 24 janvier 1903, p. 61).

Raffinage électrolytique du plomb (*Electrical Review*, New-York, t. 43, p. 288 et *l'Eclairage électrique*, 30 janvier 1904, p. LIV).

De l'intervention de l'électrochimie dans la métallurgie du plomb (C. Broïzet, *la Houille Blanche*, mars 1904, p. 111).

Désargentation électrolytique du plomb argentifère (M. Guichard, *Revue générale des Sciences*, 30 novembre 1896, p. 934).

Séparation électrolytique de l'argent et du plomb (*La Nature*, 26 décembre 1885, p. 270).

L'électrolyse du chlorure de plomb en fusion (A. Appelberg, *The Electrical Engineer*, t, 32 n° 22, p. 791 et *l'Eclairage électrique*, 23 janvier 1904, p. XLVI).

Réduction électrolytique des minerais de plomb (*L'Electricien*, 13 juin 1903, p. 383).

Procédé Salom pour la fabrication électrochimique du plomb en partant de la galène (P. Pierron, *la Houille Blanche*, juillet 1903, p. 198).

Causes de la formation du plomb spongieux et conditions à remplir pour avoir du plomb compact (Glaser, *Zeitschrift für Elektrochemie*, t. 7 p. 365 et 381, 13 et 27 décembre 1900 et *l'Eclairage électrique*, 13 avril 1901, p. 72).

Raffinage électrolytique du plomb (*Eclairage électrique*, 23 juillet 1904, p. XLII).

L'affinage électrolytique du plomb (Betts, *Journal de l'Electrolyse*, 1er janvier 1904, p. 5 ; 15 janvier 1904, p. 6 et 1er juillet 1905, p. 16).

Dépôts de plomb à l'aide du courant électrique (H. Fontaine, *l'Electrolyse*, p. 156, Paris, Béranger, 1892).

Procédé Keith pour l'affinage du plomb (*Engineering and Mining Journal*, t. 26, 1878, p. 26).

Procédé pour l'électrolyse du chlorure de plomb fondu (Lyte, *Dingler's Polytechniches Journal*, t. 192, 1869, p. 471).

Expériences sur la réduction de différents oxydes de plomb par le courant électrique (*L'Industrie électrique*, 25 septembre 1905, p. 423, d'après les *Comptes rendus de la Société électrochimique américaine*, 1905).

Procédé Keith par le raffinage électrolytique du plomb (H. Fontaine, *l'Electrolyse*, p. 319).

Emploi du courant électrique pour le traitement des minerais de plomb argentifère (Becquerel, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, n° 26, année 1854).

Procédé destiné au traitement électrolytique des plombs-d'œuvre argentifères (Tommasi, *le Moniteur industriel*, 1896, n° 21 à 26 et *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 1896, t. 1, p. 122 et 1122).

Traitement électrolytique des déchets de fer-blanc (*Mining Journal*, London, 15 février 1904 et *l'Eclairage électrique*, 2 juillet 1904, p. IX).

Etain spongieux et étain cristallisé obtenus par électrolyse (Dr M. Pfanhauser, *l'Eclairage électrique*, 1er mars 1902, p. CXXXI).

Préparation électrolytique de l'étain spongieux (D. Tommasi, *l'Eclairage électrique*, 24 février 1906, p. 318, *Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale, mémoires originaux de la revue de Métallurgie*, 1er juillet 1906, p. 140, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 8 janvier 1906, p. 86, t. 142).

Traitement électrolytique des fers-blancs (J. Kershaw, *Electrical Review*, New-York, t. 44 et *l'Eclairage électrique*, 26 novembre, 1904, p. 314).

L'Electro métallurgie de l'étain (*Electrical Review*, New-York et *l'Eclairage électrique*, 25 juin 1904, p. CL).

Désétamage des déchets de fer-blanc (*Zeitschrift für Electrochemie*, t. 8, p. 263 mars 1902 et *l'Eclairage électrique*, 3 mai 1902, p. LV).

Electro-déposition de l'étain (*L'Eclairage électrique*, 24 août 1901, p. CIII).

Préparation électrolytique de l'étain (J. Izart, *l'Industrie électrique*, 24 octobre 1904, p. 506).

Récupération par électrolyse de l'étain des vieilles boîtes de conserves et des déchets de fonderies (*La Houille Blanche*, octobre, 1904, p. 336 et *Journal de l'Electrolyse*, 1er septembre 1904, p. 6).

La préparation de l'étain spongieux (Jules Garçon, *Bulletin de la Société d'encouragement pour l'Industrie nationale*, 28 février 1906, p. 221).

Préparation électrochimique de la pâte d'étain (*La Revue électrique*, 15 février 1906, p. 90, *Bulletin de la Société d'encouragement*, janvier 1905, p. 152, *Journal de l'Electrolyse*, 1er juin 1905, p. 2 et 15 octobre 1905, p. 4).

Sur la préparation électrolytique de la pâte d'étain (*L'Industrie électrique*, 10 mars, 1905, p. 99, d'après une communication faite par M. F. Gelstrap à la Société Faraday).

Procédé électrolytique pour récupérer l'étain (Pusch, *Elektrotechnische Zeitschrift*, avril 1906 et *l'Eclairage électrique*, 14 juillet 1906, p. 80).

Le traitement des résidus et minerais d'étain par électrolyse (Ad. Jouve, *l'Electricien*, 1er août 1903, p. 69).

Traitement des déchets de fer-blanc par électrolyse par le procédé Guttensohn (Smith, *Journal of the Society of chemical Industry*, t. 4, 1885, p. 312).

Désétamage électrique des rognures de fer-blanc (*La Revue scientifique*, 22 octobre 1892, p. 575).

Traitement électrolytique des minerais d'étain (A. Classen, *Analyse quantitative par électrolyse*, Berlin, 1892).

Récupération de l'étain (Ad. Jouve, *l'Electricien*, 9 avril 1904, p. 240).

Traitement électrolytique des résidus d'étain (Georges Dary, *l'Electricien*, 20 mai 1905, p. 312).

Electrométallurgie de l'étain par voie humide (Ad. Minet, *Traité d'Electrométallurgie*, p. 159).

Procédé Smith pour récupérer électrolytiquement l'étain (*Wagner Fischers Jahresbericht*, 1835, p. 173 et Borchers, *Traité d'électrométallurgie*, p. 346).

Procédé de Raymond pour récupérer l'étain par électrolyse (*Elektrotechnische Zeitschrift*, 1892, p. 573).

Raffinage électrolytique de l'étain par la méthode de A. Brand (Dammer, *Chem. Technologie*, t. 2, p. 27, 28, 384).

Dépôts d'étain (Hippolyte Fontaine, *Electrolyse*, p. 159, Paris, Béranger, édit. 1892).

Le fer électrolytique (*La Nature*, 29 octobre 1904, p. 342).

Bain électrolytique d'aciération (*L'Electricien*, 22 août 1903, p. 126).

Propriétés magnétiques du fer électrolytique (*L'Industrie électrique*, 25 septembre 1906, p. 430).

La fabrication électrolytique du fer (*Journal de l'Électrolyse*, 15 mai 1904, p. 18).

Electrolyse des solutions de sels de fer (Karaoglanoff, *Zeitschrift für Elektrochemie*, 25 octobre 1905 et *l'Eclairage électrique*, 9 décembre 1905, p. 398).

Fabrication électrique du fer colloïdal (Schmanss, *Physikalische Zeitschrift*, 15 août 1905 et *l'Eclairage électrique*, 23 septembre 1905, p. 479).

Nouveau procédé de préparation du fer électrolytique (Sergius Maximovitsch, *Zeitschrift für Elektrochemie*, 20 janvier 1905 et *l'Eclairage électrique*, 27 mai 1905, p. 318).

Electrolyse du chlorure d'antimoine pour la séparation de l'antimoine (Gore, *Chemical Gazette*, 1858 et *Chemical News*, t. 8, 1860 p. 201 ; Böttger, *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 19, 1880, p. 14).

L'industrie de l'antimoine (Robert Pitaval, *Journal de l'Electrolyse*, 1er juillet 1904, p. 6).

Précipitation électrolytique de l'antimoine (H. Fontaine, *l'Électrolyse*, p. 384).

Préparation de l'antimoine par électrolyse (Classen et Ludwig, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 17, p. 1104, 1885, Stuttgart et *Quant. chem. Analyse durch Elektrolyse*, Berlin, 1892).

Traitement électrolytique de l'antimoine brut aurifère (J. H. Vogel, *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1891, p. 327).

Procédé pour le traitement électrolytique de l'antimoine aurifère (Sanderson, *Trennung von Antimon und Gold*, brevet allemand n° 54, 219, 26 février 1890).

Electrolyse de solutions de sulfo-antimonites (Engelhardt, *Zeitschrift für Elektrochemie*, 1896, n° 24, p. 524).

La fabrication électrolytique de l'antimoine (J. Izart, *l'Electricien*, 17 mai 1902, p. 307 et *l'Industrie électrique*, 10 janvier 1903, p. 10 et 25 octobre 1904, p. 507).

CHAPITRE VIII

LE CUIVRE ET LE NICKEL ÉLECTROLYTIQUES

Considérations générales sur la fabrication électrochimique du cuivre. — Traitement électrolytique des minerais de cuivre : procédés Siemens et Halske, Hœpfner. — Electrolyse du protochlorure de cuivre. — Extraction du cuivre des mattes par voie électrolytique. — Raffinage du cuivre. — Eléments entrant en jeu dans le raffinage électrolytique du cuivre. — Electrolyseur Tommasi pour l'affinage du cuivre. — Méthodes américaines pour l'affinage électrolytique du cuivre. — Procédé Elmore pour la préparation électrolytique des tubes de cuivre. — Procéde Cowper-Coles. — Cuivrage. — Extraction du nickel de ses minerais ou des produits métallurgiques par voie électrochimique : procédés André, Farmer, Stahl, Hœpfner, de la Société Basse et Selve, Titus Ulke. — Raffinage électrolytique du nickel. — Préparation du nickel pur par électrolyse. — Procédé Leverrier pour le traitement électrolytique des sels de nickel. — Obtention électrolytique de plaques épaisses de nickel ductible. — Dépôts de nickel. — Bibliographie.

Cuivre. — On rencontre le cuivre dans la nature à l'état natif, soit en masses rougeâtres ayant tout à fait l'aspect du cuivre rouge ordinaire, soit en petits cristaux octaédriques disséminés au milieu des sables. Il existe également à l'état d'oxyde cuivreux Cu^2O ou d'hydrocarbonate, mais ses minerais les plus abondants sont le sulfure de cuivre, Cu^2S, encore appelé chalkosine et le sulfure double de cuivre et de fer $Cu^2S + Fe^2S^3$, appelé chalkopyrite ou pyrite cuivreuse. Ces sulfures sont particulièrement abondants en Angleterre, en Allemagne, au Mexique, au Chili, dans la Chine et au Japon. En France, il y a peu de gisements très riches en minerais de cuivre; on en rencontre cependant quelques-uns dans le Sud-Est et le Centre : on ne connaît guère comme mines importantes que celles de Chessy et Saint-Bel, près de Lyon.

Pour extraire le cuivre du sous-oxyde et du carbonate, on *fond* ces minerais avec du charbon dans des fours à coke; le charbon passe à l'état d'acide carbonique et le cuivre est ramené à l'état métallique. On a, pour l'oxyde, la réaction suivante :

$$2Cu^2O + C = CO^2 + 4Cu.$$

Le traitement des sulfures doubles de cuivre et de fer est beaucoup plus long, à cause de la présence simultanée des deux métaux dans le même minéral et l'opération métallurgique varie dans ses détails suivant les pays et aussi suivant la proportion de cuivre dans le minerai ; outre le fer, on rencontre surtout associés au cuivre, du soufre, de l'arsenic et de l'antimoine. Pour éliminer ces éléments, on se base sur ce fait que, par des grillages ménagés, on peut faire passer l'arsenic et l'antimoine à l'état d'oxydes volatils qui disparaissent ainsi de la réaction, en même temps que le soufre se dégage à l'état d'anhydride sulfureux ; quant aux métaux, ils passent à l'état d'oxydes. Mais l'oxyde de cuivre produit pendant ce grillage et chauffé ensuite à la température de fusion avec le sulfure de fer et la silice du minerai donne du sulfure de cuivre et de l'oxyde de fer : ce dernier, en s'ajoutant à celui formé précédemment, se combine à la silice et donne un silicate de fer très fusible formant laitier et se séparant à l'état de scorie qu'il est facile d'extraire du bain métallique fondu.

Les procédés généralement utilisés en Angleterre consistent à griller et à fondre les minerais dans des fours à réverbère ; on facilite le départ du soufre en ajoutant, dans le four de fusion, de l'oxyde et du carbonate de cuivre. De cette façon, on obtient une matte qui se transforme peu à peu en cuivre brut contenant environ 95,5 p. 100 de ce métal.

Le procédé au convertisseur a pour but de faciliter l'élimination rapide des éléments étrangers en introduisant la première matte à l'état de fusion dans un convertisseur semblable à celui de Bessemer. Sous l'influence d'un rapide courant d'air, le soufre et l'arsenic se dégagent sous forme de gaz sulfureux et d'anhydride arsénieux, tandis que le fer est extrait du minerai à l'état de silicate (laitier) par l'addition, dans le bain, d'une petite quantité de sable quartzeux.

Le raffinage a pour but de donner au cuivre ses qualités définitives et de permettre notamment son travail au marteau ; les procédés actuels consistent principalement à se servir de l'électrolyse pour cette opération, les méthodes d'oxydation et de fusion ne se pratiquant plus guère et le métal étant, dans le premier cas, d'une grande pureté et d'une parfaite finesse de grain.

Considérations générales sur la fabrication électrochimique du cuivre. — Les méthodes électrolytiques qui ont été proposées pour le traitement du cuivre en vue de l'obtention de ce métal sont extrêmement nombreuses et presque toutes concernent l'affinage électrolytique : on a du reste obtenu dans ces dernières années des résultats si satisfaisants, à ce dernier point de vue, que la presque totalité du cuivre que l'on rencontre sur le marché est dû à la rapide évolution des méthodes électrochimiques.

Dès la découverte de la machine dynamo, c'est-à-dire depuis 1870, on s'est efforcé avec ardeur d'utiliser le courant électrique pour l'extraction du cuivre de ses minerais et des produits métallurgiques ; mais jusqu'ici, ce sont les procédés par voie humide qui ont donné les meilleurs résultats, bien que, par le procédé Vattier, on puisse obtenir, au four électrique, des mattes cuivreuses, ainsi que nous l'avons longuement expliqué dans notre précédent ouvrage.

L'extraction du cuivre des alliages a également donné, au point de vue technique et économique, des résultats inattendus, si bien qu'un grand nombre d'usines se servent uniquement, à l'heure actuelle, des méthodes électrolytiques pour séparer le cuivre d'avec les métaux nobles qui l'accompagnent (argent, or).

L'extraction du cuivre par voie électrométallurgique peut s'appliquer à trois sortes d'opérations : à l'extraction du cuivre des minerais, à l'extraction du cuivre des mattes et enfin à l'extraction du cuivre des alliages.

Traitement électrolytique des minerais de cuivre. — Il existe deux procédés principaux d'extraction électrolytique directe du cuivre de ses minerais, reposant tous deux sur la préparation des solutions de cuivre avec les minerais en dehors du circuit électrique, et sur la suppression partielle de la force contre-électromotrice produite par le courant. Ces deux procédés sont ceux de Siemens-Halske et d'Hœpfner. Nous allons les décrire succinctement :

1° *Procédé de Siemens et Halske.* — Le procédé Siemens et Halske consiste à dissoudre le cuivre des minerais sulfurés avec une solution de sulfate ferrique contenant une certaine quantité

d'acide sulfurique libre ; le sulfate ferrique est transformé en sulfate ferreux et le soufre se sépare, suivant la réaction suivante :

$$(SO^4H^2) + Cu^2S + 2(SO^4)^3Fe^2 = 2SO^4Cu + 4SO^4Fe + S + (SO^4H^2).$$

La lessive obtenue dans ces conditions et qui se compose de sulfate de fer et de sulfate de cuivre, est amenée dans le bain électrolytique, mais d'abord sur les cathodes du circuit électrique, constituées par des lames de cuivre et séparées des anodes en charbon par un filtre non métallique, jouant le rôle de diaphragme. Le courant agissant, une partie du cuivre se dépose sur les cathodes, tandis que le radical SO^4 se rend à l'anode. Pendant ce temps, le liquide dépouillé d'une partie de son cuivre et dans lequel le fer se trouve à l'état de sulfate ferreux, coule à travers le filtre dans le compartiment anodique, tandis que le sulfate ferreux SO^4Fe se transforme en sulfate ferrique neutre $(SO^4)^3Fe^2$ par l'action du radical SO^4. La réaction est la suivante :

$$(SO^4H^2) + SO^4Cu + 2SO^4Fe = (SO^4)^3Fe^2 + Cu + (SO^4H^2).$$

On retrouve donc à l'anode le liquide dissolvant du début, c'est-à-dire un mélange d'acide sulfurique et de sulfate ferrique. On remet cette solution en contact avec les minerais à lessiver et on la fait ainsi circuler jusqu'à ce qu'elle ne puisse plus être utilisée dans ce but, une fois altérée par absorption des autres métaux contenus dans le minerai.

Lorsque, au lieu de partir du sulfure de cuivre naturel, on cherche à extraire le métal de son oxyde, la réaction se produit d'une façon analogue, la dissolution s'opérant aussi facilement par l'acide sulfurique que par le sulfate ferrique, d'après la formule :

$$3CuO + (SO^4)^3Fe^2 = 3SO^4Cu + Fe^2O^3.$$

Mais le plus avantageux, en vue de la suppression de la force contre-électromotrice, c'est que le cuivre se trouve, dans l'opération électrolytique, sous forme de sulfure, car autrement, il faut toujours ajouter de nouvelles quantités d'acide sulfurique et de ferrisulfate, si l'on veut conserver à la lessive sa teneur moyenne toujours identique à elle-même.

Pratiquement, on lave d'abord le minerai, mais en ayant soin de le soumettre tout au début à un grillage qui agit avantageusement sur le mélange de sulfure de cuivre et de fer, en transformant le fer en oxyde, tandis que la plus grande partie du cuivre reste à l'état de sulfure.

Le bain se compose (fig. 243 à 245) d'un vase plat en bois G, muni d'un fond mobile L. C'est sur ce dernier que se trouve l'électrode positive A communiquant avec la machine dynamo à l'aide d'un conducteur métallique isolé extérieurement ; l'anode est en

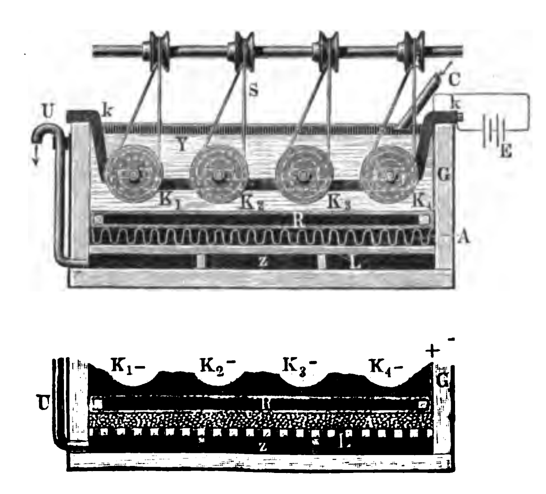


Fig. 243 et 244. — Appareil de Siemens et Halske pour l'électrolyse des minerais de cuivre (coupes verticales).

charbon de cornue et elle est formée par un ensemble de plaques ou de petits morceaux, ces derniers étant disposés sur des plaques de plomb perforées. Un filtre R, placé au-dessus de l'anode, se compose de feutre ou d'un autre tissu approprié. Les tambours rotatifs K_1, K_2, K_3, K_4 constituent les cathodes de l'appareil et ils sont pourvus d'un revêtement conducteur en cuivre ; par l'intermédiaire de tourrillons en cuivre, ils sont mis en communication avec le conducteur du courant *k*, qui est relié à l'autre pôle de la dynamo génératrice. A l'aide d'un cordon imperméable S, servant de courroie, on peut faire tourner ces cylindres avec une vitesse variable, selon les résultats que l'on désire obtenir.

La lessive à électrolyser doit toujours être en quantité telle que

son niveau supérieur soit au-dessus des tambours, c'est-à-dire qu'elle les recouvre entièrement ; par la rotation de ceux-ci, le liquide est constamment agité dans le compartiment des cathodes. Le liquide passe par le filtre dans le compartiment des anodes et par le faux-fond de celui-ci, dans l'espace *z*, duquel il sort par le tube U. Pendant ce temps, le courant électrique a une direction contraire : il arrive aux anodes par des conducteurs isolés, puis il se rend aux tambours, en traversant le liquide ; après avoir décomposé celui-ci, il s'en retourne à la machine par les fils métalliques

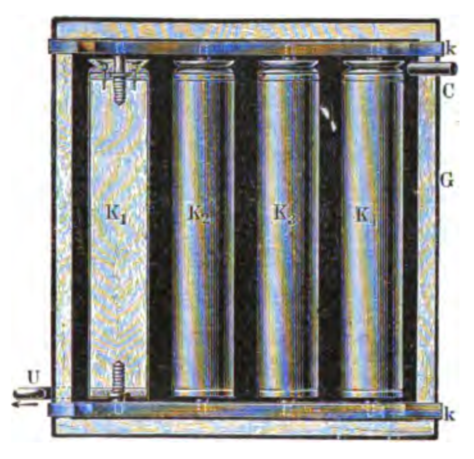


Fig. 245. — Appareil de Siemens et Halske pour l'électrolyse des minerais de cuivre (coupe longitudinale).

reliés aux tambours. Quant à la solution de sulfate ferrique, elle tombe au fond du récipient par suite de sa densité élevée et elle sort la première du compartiment des anodes pour être ramenée finalement dans les appareils de dissolution.

La différence de potentiel utilisée dans cette opération est de 0,7 volt et la densité de courant de 16 ampères environ par mètre carré.

Dans les appareils les plus récents (fig. 246), on a ajouté quelques perfectionnements à ces procédés : les anodes se composent de baguettes rondes de charbon homogène *a* qui, préparées d'une manière spéciale, sont toutes réunies entre elles au moyen de bandes de plomb *v* bien isolées, de façon à constituer un système ayant 1,60 m. de longueur sur 0,405 m. de largeur, le

nombre des baguettes de charbon étant de 109. Les bains sont des caisses en bois plates, rendues étanches par un revêtement intérieur imperméable constitué par un tissu de jute enduit d'asphalte. Le filtre F qui, dans ce cas, est tendu dans un cadre de bois, partage le bain en deux compartiments bien distincts : celui des anodes et celui des cathodes ; l'appareil porte en outre un agitateur destiné, comme précédemment, à maintenir la masse liquide dans un état continuel de mouvement.

Pour dissoudre le cuivre de ses minerais, on se sert de caisses en forme d'auges, revêtues de feuilles de plomb ; deux agitateurs

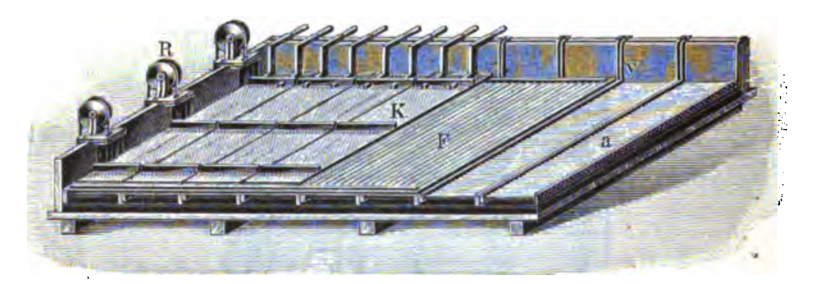


Fig. 246. — Dispositif récent de Siemens et Halske pour le traitement électrolytique des minerais de cuivre.

consistant chacun en un tube d'acier horizontal, quadrangulaire et muni de palettes sont disposés à la partie inférieure de ces caisses. Lorsqu'on désire chauffer la lessive, on se sert d'un tube de plomb dans lequel circule de la vapeur d'eau.

2° *Procédé Hœpfner.* — Dans ce procédé, on se sert de bains électrolytiques séparés en deux compartiments par un diaphragme convenablement choisi, afin de permettre à la circulation du liquide de s'effectuer facilement. Les anodes sont insolubles et composées de charbon ; les cathodes sont formées de lames de cuivre. Une solution de protochlorure de cuivre dans du chlorure de sodium ou de calcium vient baigner successivement un certain nombre d'anodes et une solution semblable vient également baigner de la même manière un nombre quelconque de cathodes.

Sans l'emploi du chlorure de cuivre aux anodes, il se produirait du chlore libre sur ces dernières et par suite, il faudrait employer une tension de beaucoup supérieure à celle qui est nécessaire dans

cette opération. Mais ce chlore, en se combinant immédiatement avec le protochlorure toujours présent aux anodes, donne naissance à du bichlorure de cuivre : il en résulte une augmentation de la force électromotrice qui favorise le travail du courant.

La lessive qui se trouve aux cathodes s'appauvrit de plus en plus en cuivre et en est bientôt presque complètement dépouillée. La solution de bichlorure de cuivre venant des anodes est employée, avec celle provenant des cathodes, pour la dissolution du cuivre et de l'argent des minerais moulus de ces métaux. Dans ce but, on emploie des tambours rotatifs, capables de supporter la haute température donnée à la lessive et qui constituent en même temps un appareil agitateur des plus satisfaisants.

Lorsqu'on emploie des minerais de cuivre sulfurés, la réaction est la suivante :

$$CuCl^2 + CuS = S + Cu^2Cl^2.$$

Le bichlorure de cuivre est donc réduit en protochlorure en absorbant le cuivre. En présence du sulfure d'argent, facilement dissous par le bichlorure de cuivre et même par le protochlorure, il se forme du chlorure d'argent qui entre en dissolution dans le bichlorure ; la réaction est la suivante :

$$Ag^2S + 2CuCl^2 = S + 2AgCl + Cu^2Cl^2.$$

La solution de protochlorure de cuivre régénérée, une fois clarifiée et débarrassée complètement de l'argent, de l'arsenic et du bismuth qui peuvent altérer la pureté du cuivre, est amenée de nouveau aux anodes et aux cathodes ; sur les premières il se forme du bichlorure, tandis que sur les cathodes a lieu le décuivrage.

La quantité de cuivre qui est précipitée en vingt-quatre heures par une force mécanique de un cheval ou 690 ampères-heures, avec une tension égale à 0,8 volt, est de 44 kilogrammes environ, en tenant compte d'une perte de courant égale à 10 p. 100 environ. Les principaux avantages de ce procédé, au point de vue de l'économie réalisée par son application, sont les suivants :

1° Tout d'abord, le grand rendement du courant électrique qui donne, d'après Hœpfner, deux fois autant de cuivre qu'on en obtien-

drait avec un procédé basé sur l'emploi du sulfate ; ensuite le grand rendement de la solution de bichlorure, qui permet d'extraire tous les métaux utiles contenus dans le minerai;

2° Le grand pouvoir dissolvant de cette solution, capable de dissoudre jusqu'à 150 grammes de cuivre par litre, qui fait qu'on n'a besoin que d'appareils à lixiviation de très petites dimensions n'exigeant par conséquent que peu de force mécanique.

Mais, malheureusement, les espérances que l'on avait conçues, après des essais pratiques dans plusieurs usines, de pouvoir utiliser industriellement ce procédé pour la fabrication électrolytique du cuivre, n'ont pu être réalisées.

D'après Borchers, une des premières difficultés qui s'opposent à la mise en pratique du procédé serait dans l'obligation de pulvériser et de griller le minerai avant de le soumettre à la suite des opérations ci-dessus indiquées, ce qui entraîne des frais inutiles. Une autre difficulté proviendrait de ce fait que, pour la lixiviation opérée à chaud, dans certaines circonstances, on ne peut pas éviter qu'une partie du bichlorure de cuivre ne soit employée en pure perte à la dissolution de composés de fer : par suite, la pureté de l'électrolyte se trouve rapidement altérée. Enfin, il y aurait lieu de considérer les procédés employés pour filtrer et laver le schlamm, qui ne s'effectuent généralement pas dans des conditions bien satisfaisantes.

3° *Électrolyse du protochlorure de cuivre sans diaphragme.* — La difficulté rencontrée au cours de recherches ayant pour but de trouver des diaphragmes à la fois résistants et perméables a amené Cohen à faire l'expérience suivante : on électrolyse du protochlorure de cuivre avec une faible densité de courant, en supprimant le diaphragme et en utilisant le dispositif représenté par la figure 247. On observe alors que le bichlorure se produisant à l'anode tombe au fond du vase à décomposition sous forme d'une solution spécifiquement plus lourde et, en s'y rassemblant, finit par constituer une couche dont l'épaisseur s'accroît continuellement, tant que dure l'expérience.

Dans cet appareil, l'anode A est constituée par du charbon et descend jusqu'à la rigole collectrice qui se trouve au fond du

vase. Vis-à-vis de cette anode, une cathode en cuivre K, dont la longueur n'est égale qu'à la moitié de celle de l'anode, est suspendue parallèlement à cette dernière.

Le protochlorure de cuivre dissous arrive dans l'appareil par sa partie supérieure, tandis que la lessive de bichlorure descendant vers l'anode est entraînée sans interruption du point le plus bas de la rigole collectrice à l'aide d'un siphon.

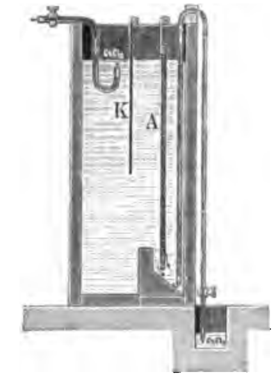


Fig. 247. — Appareil Cohen pour l'électrolyse du protochlorure de cuivre sans diaphragme.

La précipitation électrolytique du cuivre s'effectue dans de très bonnes conditions, si la densité de courant est de 20 ampères environ par mètre carré de surface de cathode, avec une tension de 0,5 volt environ. Quant au cuivre obtenu, il est d'excellente qualité et il se dépose avec un très bon rendement.

Extraction du cuivre des mattes par voie électrolytique. — On peut extraire électrolytiquement le cuivre des mattes cuivreuses plus ou moins pures en employant comme électrode positive du circuit la matte cuivreuse elle-même et comme électrode négative une mince lame de cuivre, sur laquelle s'effectue le dépôt du métal provenant de l'anode. Comme électrolyte, on peut employer une solution acide de sulfate de cuivre. Tandis que le cuivre se sépare à la cathode, le soufre reste à l'anode et le fer passe dans l'électrolyte sous forme de ferrisulfate. La force contre-électromotrice est du reste presque complètement annulée lors de la dissolution du cuivre et du fer, par l'énergie produite à l'anode.

C'est sur cet ensemble de réactions qu'est basé le procédé Marchèse, appliqué d'abord à l'usine de Casarza, près de Gênes, mais qui ne s'est guère propagé depuis.

Dans ce procédé, on traite des mattes cuivreuses contenant jusqu'à 40 p. 100 de fer, mais celui-ci n'est pas, théoriquement, un obstacle au traitement, car il sert à la dissociation du sulfate de cuivre et devient ainsi un auxiliaire économique. Quant à la difficulté provenant de la présence de grandes quantités de sulfate de

fer dans la solution, on y remédie par une circulation active de l'électrolyte.

Le minerai de cuivre est d'abord grillé dans des fours ; on utilise les sous-produits de la réaction, c'est-à-dire l'acide sulfureux principalement, pour fabriquer de l'acide sulfurique et, pour faire les anodes, on se sert des résidus de la lixiviation, seuls ou additionnés de mattes ou de minerais. Les moules sont placés verticalement : chacun d'eux renferme une mince bande de cuivre qui reste insérée dans la plaque après refroidissement ; ces bandes ont pour but d'augmenter la conductibilité des anodes et, en même temps, elles servent à relier celles-ci aux barres qui amènent le courant électrique. Quant aux cathodes, elles sont constituées par du cuivre affiné, comme dans les autres procédés.

La solution de sulfate de cuivre qui sert d'électrolyte est obtenue par lixiviation des mattes cuivreuses au moyen d'eau et d'acide sulfurique, celles-ci ayant tout d'abord subi un grillage sulfatisant. La lessive la plus convenable est celle qui contient environ 3 p. 100 de sulfate de cuivre. Après son passage à travers le bain, la moitié du poids de cuivre contenu dans ce dernier doit être précipitée ; elle sert alors pour la lixiviation de nouvelles mattes grillées. La différence de potentiel dans les bains est de 1 à 1,5 volt. Au bout de trois mois, l'épaisseur du cuivre sur les cathodes est de 5 centimètres environ. La proportion d'acide sulfurique doit toujours être suffisante pour que la solution soit légèrement acide. Le point capital du procédé serait, en ce qui concerne la solution, que celle-ci soit en circulation continue à partir des bains électrolytiques jusqu'aux réservoirs où la matière grillée est soumise au traitement par l'acide sulfurique.

Dans l'usine de Casarza (fig. 248), qui est capable de fournir deux tonnes de cuivre par vingt-quatre heures, les minerais traités n'ont qu'une teneur en cuivre de 15 p. 100 environ. La matte obtenue à l'aide de ces minerais contient environ 35 p. 100 de cuivre, 38 p. 100 de fer et 25 p. 100 de soufre. Elle est coulée, en partie, dans des moules en fonte et l'on prépare ainsi les anodes qui ont environ 80 centimètres de côté, en section carré, et 3 centimètres d'épaisseur. Les cathodes sont un peu plus grandes, car elles ont 70 centimètres de côté, mais seulement 3 millimètres

d'épaisseur : c'est sur ces dernières que doit se déposer le cuivre des mattes servant d'anodes.

Les bacs d'électrolyse sont confectionnés avec du bois et revêtus intérieurement de plomb : ils ont environ 2 mètres de longueur, 90 centimètres de largeur et 1 mètre de profondeur. L'attaque des mattes grillées par l'acide sulfurique donne des solutions contenant environ 4 p. 100 de cuivre, qui sont dirigées dans les bacs

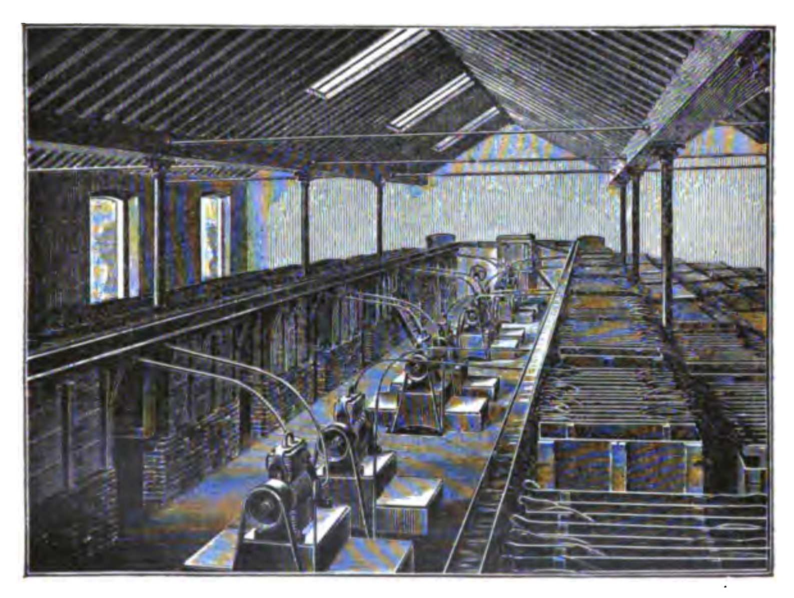


Fig. 248. — Usine de Casarza, pour l'extraction du cuivre des mattes par électrolyse (vue intérieure).

à électrolyse. La circulation du liquide est assurée d'une manière satisfaisante par la disposition réciproque des bassins : en effet, ceux-ci sont placés par série en cascade, avec une différence de niveau de 15 centimètres (fig. 249). Le liquide frais, qui arrive d'un réservoir élevé dans le premier bassin, c'est-à-dire dans celui situé le plus haut, au moyen d'un chenal, se déverse dans ce bassin ; la liqueur, une fois reprise par un tuyau de plomb placé à la partie inférieure de la cuve, est amenée dans le deuxième bassin et ainsi de suite. Quand cette solution a ainsi traversé une demi-douzaine d'appareils, elle est saturée de sulfate de fer et elle est presque dans l'impossibilité de dissoudre de nouvelles

quantités de sulfate de cuivre. C'est alors qu'on la ramène dans les bassins de lixiviation, où elle se recharge de sulfate de cuivre au contact des matières grillées.

On ne change les solutions que lorsqu'elles ne contiennent plus qu'un millième environ de cuivre ; on s'en aperçoit facilement par le simple aspect du dépôt métallique : lorsque celui-ci commence à devenir pulvérulent, c'est signe que la richesse du bain est très faible et qu'il faut renouveler le liquide. Celui qui a servi est mis de côté pour en extraire le sulfate de fer par cristallisation.

Quant aux résidus des cuves de lixiviation qui contiennent

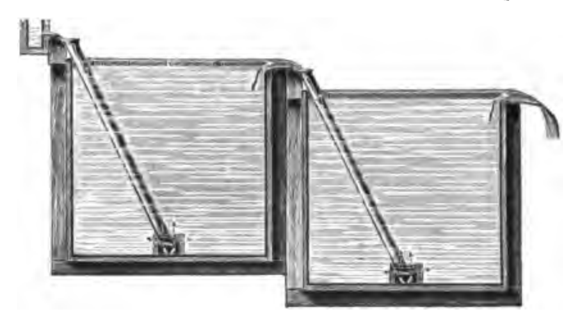


Fig. 249. — Mode de circulation de l'électrolyte dans les bains (procédé Marchèse).

encore du sulfure de cuivre, on les passe au four avec les minerais pauvres pour en fabriquer des anodes ; de cette façon, le rendement n'en souffre pas et l'opération s'effectue d'une manière plus complète.

En résumé : le cuivre est séparé de son minerai à l'état métallique, le soufre est transformé en acide sulfurique et le fer recueilli à l'état de sulfate de fer. La force motrice nécessaire à cette suite d'opérations est fournie par une chute d'eau et l'installation comprend 20 dynamos capables de fournir chacune un courant électrique ayant une intensité de 240 ampères sous une différence de potentiel de 15 volts. Chaque machine alimente 15 bacs disposés en tension, chaque bac comprenant lui-même 15 anodes et 16 cathodes.

Les avantages du procédé Marchèse ressortent de sa simplicité et de tous les détails d'aménagement concernant une dépense minima de matières premières et de frais d'installations. Mais ce

procédé ne peut rendre de véritables services que dans quelques cas spéciaux quoique étant très bien étudié. Ses principaux inconvénients concernent tout d'abord la coulée des plaques-anodes; c'est là une opération très délicate, car la plupart du temps, celles-ci sont cassantes et, avant même d'être complètement dissoutes dans le liquide électrolytique, elles tombent en morceaux. En outre, il se précipite plus de cuivre sur les cathodes qu'il ne s'en dissout aux anodes, de sorte que l'électrolyte devient de plus en plus pauvre en cuivre, tandis qu'il s'enrichit au contraire en fer, ce qui demande un remplacement très fréquent de la solution électrolytique.

Raffinage électrolytique du cuivre. — Considérations générales. — L'électrométallurgie actuelle du cuivre consiste principalement dans l'affinage de ce métal. Si tous les procédés précédemment étudiés pour le traitement direct des minerais et des mattes de cuivre laissent encore un vaste champ d'activité et de recherche aux ingénieurs et aux savants par suite de leurs insuccès, par contre le raffinage du cuivre par l'électrolyse de son sulfate donne les résultats les plus satisfaisants.

En 1800, on connaissait déjà la possibilité de précipiter le cuivre de ses dissolutions à l'aide du courant électrique, grâce aux expériences de Cruiskshank, mais on ne pouvait en tirer parti d'aucune façon, industriellement parlant, les sources d'énergie électriques connues étant alors de trop faible puissance.

En 1865, Elkington proposa l'affinage du cuivre par électrolyse et en 1869, il fixa la plupart des règles encore suivies aujourd'hui : en particulier, il indiqua, comme condition principale de succès, l'agitation du liquide pendant l'opération électrolytique. Cette méthode, à la fois simple et peu dispendieuse, a surtout trouvé son emploi lors de la découverte des machines électriques qui ont permis d'obtenir l'électricité à meilleur compte et avec un plus fort rendement qu'on ne l'avait fait jusque-là.

L'affinage du cuivre au moyen du courant électrique permet, en outre, d'extraire de celui-ci tout l'or et tout l'argent qu'il peut contenir, de sorte que, par la valeur de ces métaux, on peut tirer

le meilleur parti possible de tous les produits accompagnant le cuivre.

Les premiers essais véritablement industriels furent effectués, en 1879, à Phœnixville au moyen de deux petites machines dynamos de nickelage et la première usine, installée en 1880, fut celle de la « Balbach Smelting and Refining C° », de Newark, dans le New-Jersey.

Cette industrie se développe de jour en jour, aux États-Unis principalement, mais aussi dans un grand nombre de contrées européennes, telles que l'Angleterre, la France, l'Allemagne, la Russie ; on a même installé récemment des raffineries de cuivre électrolytiques au Caucase, au Japon et en Tasmanie.

Pour se rendre compte de l'accroissement rapide de cette production, il suffit de jeter un coup d'œil sur les statistiques concernant l'industrie métallurgique. Pour les États-Unis, en particulier, nous remarquons que la production de cuivre, qui était de 500 tonnes en 1880, devint égale à 3000 en 1882; elle monta ainsi d'année en année pour atteindre 57500 tonnes en 1894, 124830 tonnes en 1896 et 200000 tonnes environ en 1900. En outre, nous devons faire remarquer que cette production de cuivre électrolytique, qui représentait le quart du cuivre raffiné total en 1889, devint égale au tiers de la production totale en 1890 et à la moitié en 1900. Dans les autres pays, cette industrie s'est également développée, mais d'une façon moins considérable.

Éléments entrant en jeu dans le raffinage électrolytique du cuivre. — L'industrie du raffinage électrolytique du cuivre qui comprend aussi bien, au moins dans ses principes théoriques, les dépôts de cuivre sur des objets conducteurs ou isolants et la fabrication des tubes de cuivre que l'affinage proprement dit de ce métal, repose sur l'électrolyse simple d'une solution acide de sulfate de cuivre, s'effectuant d'après les lois ordinaires de l'électrochimie. Si l'on fait passer un courant électrique de tension suffisante dans une solution de sulfate de cuivre, celle-ci est décomposée : l'acide et l'oxygène se portent à l'électrode positive, tandis que le métal se dépose à l'électrode négative. C'est ce que l'on constate en plongeant deux lames de platine dans une disso-

lution de sulfate de cuivre (fig. 250) : la lame négative C se recouvre de cuivre rouge, dès que le courant la traverse, tandis que l'oxygène se dégage au pôle positif A, en même temps que l'acide sulfurique s'y accumule.

On peut exprimer cette décomposition par l'équation simple suivante :

$$SO^4Cu + H^2O = SO^4H^2 + O + Cu.$$

L'industrie n'emploie pas d'autre procédé, mais elle utilise des dispositifs permettant de produire le métal avec le meilleur rendement possible. Le travail électrolytique se résout en un transport du cuivre des anodes aux cathodes, le groupement moléculaire SO^4 servant en quelque sorte de véhicule au métal, aussi bien au moment où il se dépose sur la cathode qu'à celui où il forme la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour dissoudre à l'anode une nouvelle quantité de cuivre.

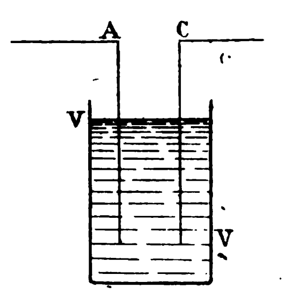


Fig. 250. — Décomposition du sulfate de cuivre à l'aide du courant électrique.

L'avantage de la méthode électrolytique sur les procédés ordinaires est que le cuivre pur se dépose à la cathode, tandis que les métaux étrangers restent en suspension dans le liquide s'ils sont insolubles ou bien passent eux-mêmes à l'état de dissolution, dans le cas contraire. Mais comme le bain s'enrichit cependant peu à peu de matières étrangères qui en changent les propriétés et qui finissent par le rendre impropre à un dépôt convenable, il faut avoir soin de le régénérer de temps en temps en le débarrassant de ses impuretés. Lorsque le liquide est trop souillé, on le renouvelle complètement et l'on fait cristalliser le sulfate de cuivre qu'il peut encore contenir, celui-ci étant d'une vente très facile, même à l'état impur.

Voyons maintenant quelles sont les conditions à réaliser pour l'obtention d'un bon dépôt de cuivre et quelles doivent être les dispositions à prendre en pratique dans la confection des différentes pièces des appareils d'électrolyse, pour arriver à un rendement maximum.

a. *Appareils d'électrolyse et électrodes.* — La plupart des cuves électrolytiques que l'on emploie dans l'affinage du cuivre sont en bois de pitchpin, garnies de plomb ou vernies sur leur face interne ; elles ont une contenance de 3 à 5 mètres cubes, quelquefois davantage. Le plomb est recourbé par-dessus le bord de la cuve et sur celui-ci est généralement appliqué un cadre en bois impré-

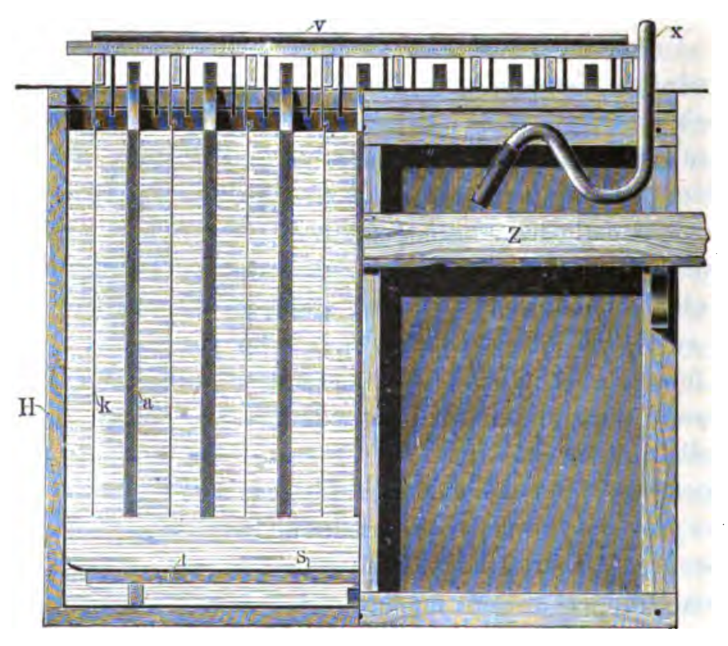


Fig. 251. — Bac pour le raffinage électrolytique du cuivre (coupe longitudinale et vue extérieure).

gné d'huile ou d'autres substances empêchant l'absorption de l'eau. Ce cadre a pour rôle de maintenir isolés l'un de l'autre les conducteurs positif et négatif du courant qui consistent en deux rubans de cuivre laminé.

Avant de fixer les électrodes, on place dans la cuve (fig. 251) un siphon de décharge en plomb x puis on dispose sur le support en bois la cuvette à schlamms S, constituée par une plaque également en plomb, dont les bords ont été relevés et recourbés sur une faible hauteur.

Les dimensions des électrodes sont très variables ; l'anode peut avoir la même surface que la cathode ; leur largeur varie de 20 à

80 centimètres et leur longueur de 60 centimètres à 1,40 m.; mais on ne dépasse guère ces dimensions, les électrodes trop grandes étant difficiles à manier.

Les anodes (fig. 252) sont presque toujours en cuivre fondu.

Pour les obtenir, on se sert souvent de moules (fig. 253) faciles à démonter et reposant sur une plaque de fer; l'opération s'effec-



Fig. 252. — Bac à électrolyse pour le raffinage du cuivre (coupe transversale montrant une anode).

tuant généralement dans les usines s'occupant du traitement métallurgique des minerais de cuivre (fig. 254), leur épaisseur peut être comprise entre 2 et 5 centimètres lorsqu'elles sont épaisses, elles présentent l'avantage de donner un déchet relatif moins considérable, mais par contre, elles immobilisent une quantité beaucoup plus grande de métal. Certaines anodes sont laminées, celles par exemple fabriquées à Baltimore par « la Baltimore Smelting and Rolling C° » qui prépare ainsi un tiers de ses anodes.

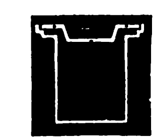


Fig. 253. — Moule à anodes.

Les cathodes (fig. 255) sont naturellement en cuivre électroly-

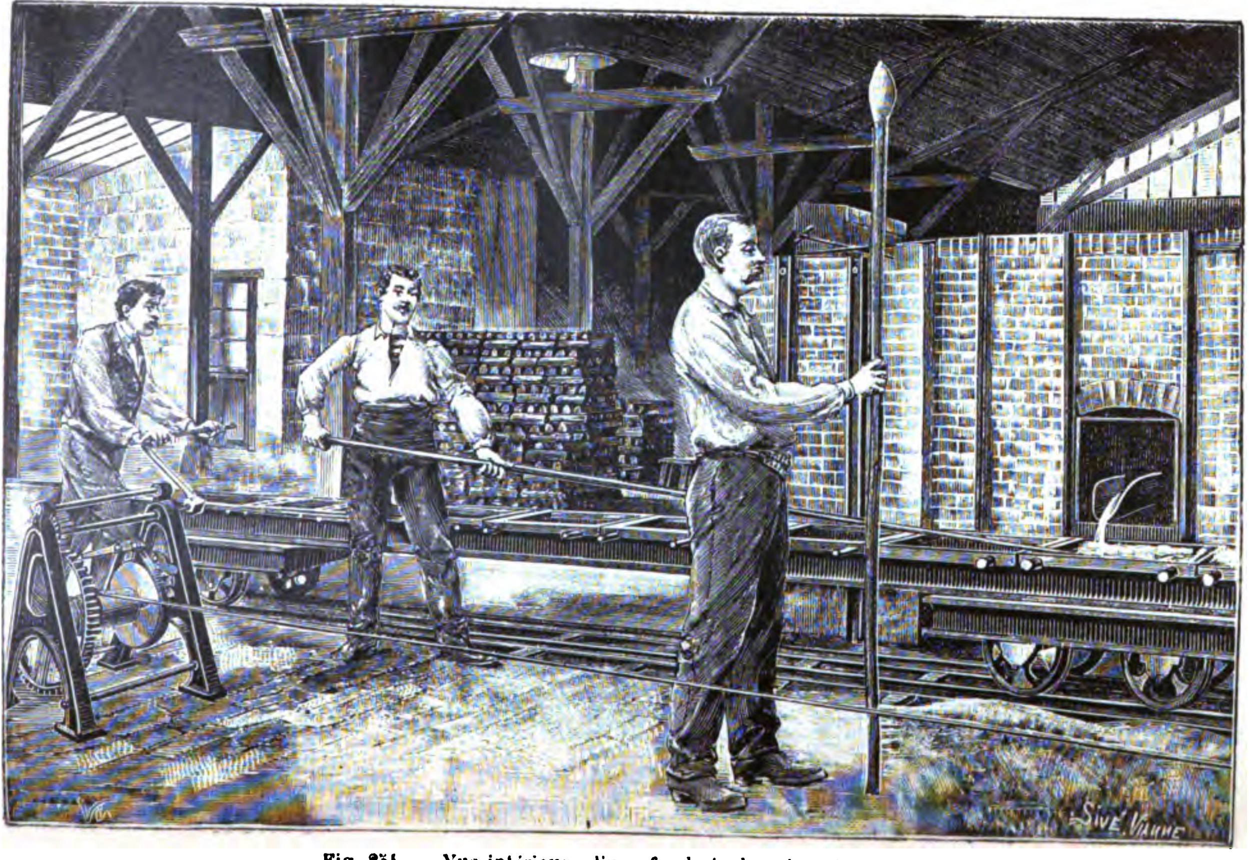


Fig. 254. — Vue intérieure d'une fonderie de cuivre à anodes.

tique ; elles peuvent être également laminées et n'ont qu'une très faible épaisseur : quelques dixièmes de millimètre seulement.

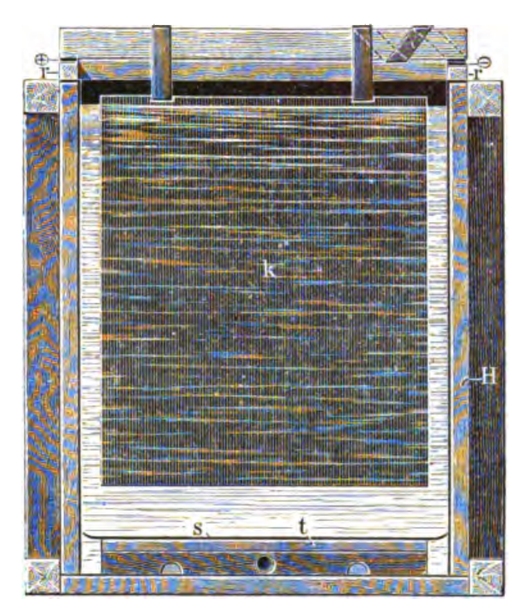


Fig. 255. — Bac à électrolyse pour le raffinage du cuivre (coupe transversale montrant une cathode).

Comme disposition dans les vases qui les contiennent, les anodes comme les cathodes sont réunies en quantité dans un même bain (fig. 256) : toutes les anodes constituent le pôle positif et toutes les cathodes, le pôle négatif. Les barres auxquelles sont suspendues les anodes et les cathodes (ou les oreilles des électrodes) appuient seulement sur les conducteurs qui longent la cuve d'un bout à l'autre. Le courant est amené dans le bain par toutes les anodes à la fois et sort, après avoir traversé l'électrolyte, par toutes les cathodes. Les anodes occupent généralement les rangs impairs et les cathodes les rangs pairs. Les conducteurs placés sur les parois des cuves, montés en

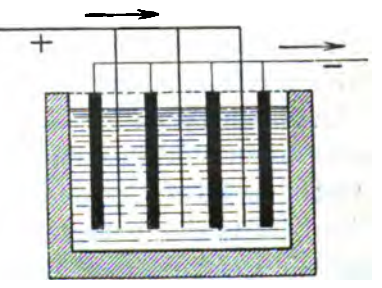


Fig. 256. — Anodes et cathodes disposées en série dans les vases servant au raffinage électrolytique du cuivre.

tension, soutiennent sur l'une de leurs extrémités les cathodes et sur l'autre les anodes. Du reste, en vue de faciliter le montage, ces conducteurs sont disposés de telle façon que les plaques cathodiques soient intérieures et plus basses que les parties anodiques ou réciproquement. De la première cuve, le courant se rend à la seconde, puis de celle-ci à la troisième et ainsi de suite, toutes les cuves étant groupées en tension. La première série d'anodes et la dernière série de cathodes communiquent avec les pôles de la machine dynamo fournissant le courant nécessaire à la dissociation de l'électrolyte.

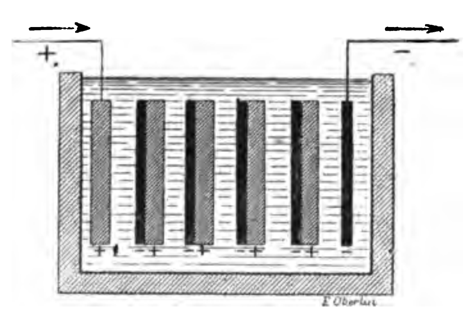


Fig. 257. — Anodes et cathodes communiquant entre elles par simple contact dans les vases servant au raffinage électrolytique du cuivre.

Une disposition qui a été quelquefois utilisée dans certaines méthodes américaines est représentée par la figure 257. Les cathodes et les anodes communiquent entre elles sans conducteurs intermédiaires, mais par simple contact, de façon à constituer une sorte de pile de Volta horizontale ; seules, la première anode et la dernière cathode possèdent un conducteur qui les met en communication avec les pôles de la source d'énergie électrique. Dans ce système, le courant entre par une extrémité de l'appareil et en sort par l'autre, après avoir traversé normalement toutes les plaques sur son passage.

La distance entre les électrodes varie entre 5 et 10 centimètres ; cette distance de 5 centimètres est un minimum, car si l'on descendait au-dessous, certaines parties insolubles (boues), en se détachant des anodes, pourraient se fixer aux aspérités des cathodes et être ainsi emprisonnées dans leur masse en même temps que le cuivre. Quelquefois, on va au-devant de cet inconvénient, en munissant d'avance les anodes d'une sorte de sac en toile qui retient les boues et les empêche de venir au contact du métal pur déposé à la cathode.

b. *Composition, circulation et régénération de l'électrolyte.* —

Ainsi que nous l'avons indiqué précédemment, l'électrolyte est formé d'une solution acide de sulfate de cuivre SO^4Cu ; la composition du bain peut varier suivant la nature du cuivre brut, mais elle oscille généralement entre les limites suivantes :

Sulfate de cuivre	15 à 25	parties
Acide sulfurique.	8 à 10	—
Eau	70 à 80	—

La température du bain peut varier entre 25 et 35°, mais elle ne doit pas s'écarter de ces limites. Il y a avantage, à tous les points de vue, à employer une densité de courant assez faible. En effet, une densité de courant élevée favorise le dépôt de métaux autres que le cuivre, à la cathode, et facilite en même temps le dépôt d'oxydule de cuivre qui donne à ce métal une couleur rouge particulière; en outre le métal obtenu possède, dans ce cas, une structure irrégulière, une consistance grenue qui permet de le détacher de la cathode sous la poussée du doigt, et le dépôt étant, de plus, très peu adhérent. Mais, si l'on emploie une densité de courant convenable, le dépôt de cuivre s'effectue régulièrement, il est d'une belle teinte rose et présente un aspect homogène et compact.

On peut calculer l'épaisseur du dépôt de cuivre à l'électrode négative au moyen de la formule suivante :

$$E = \frac{386 \times N \times D \times M}{d \times n} \times 10^{-7},$$

dans laquelle E désigne l'épaisseur du dépôt en centimètres, D la densité du courant en ampères par mètre carré, M le poids atomique de cuivre, N le nombre d'heures pendant lesquelles s'effectue l'opération, n le nombre de valences rompues et d la densité du cuivre.

Aujourd'hui, les densités de courant employées varient dans d'assez grandes limites, car elles peuvent être comprises entre 70, 150 et 200 ampères par mètre carré ; ceci correspond à une durée de quarante, vingt et quinze jours par centimètre d'épaisseur de cuivre pur sur la cathode.

On cherche presque toujours, dans la mesure du possible, à maintenir en mouvement rapide l'électrolyte et cela pour plusieurs

raisons : d'abord, pour oxyder le sulfate cuivreux formé en cours d'opération, et ensuite pour régulariser la densité et la conductibilité du liquide. En effet, le liquide change à chaque instant de densité sous des influences diverses : dissolution du cuivre plus rapide en certains endroits, précipitation plus rapide en d'autres, influence de l'air à la surface, changement de composition du bain par suite de la dissolution de métaux étrangers. Au contraire, lorsque la circulation est rapide, toutes ces actions ne peuvent se manifester; le dépôt de cuivre est alors très net et la décoloration du

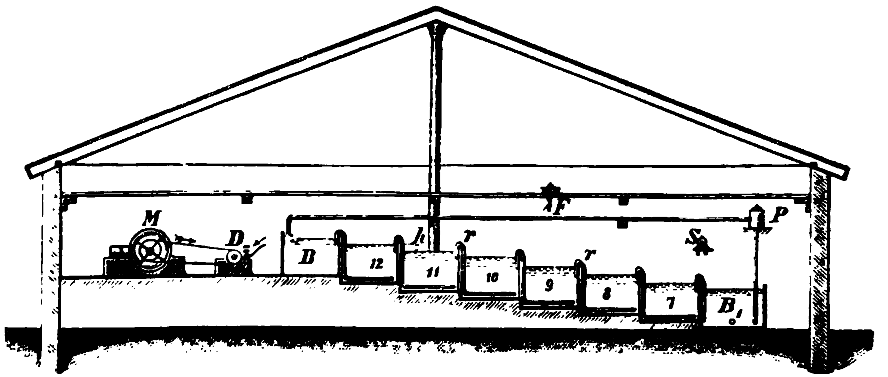


Fig. 258. — Disposition en gradins des bacs à électrolyse dans le raffinage du cuivre (coupe verticale).

bain à la surface, qui aurait lieu sans cette précaution, ne se produit pas.

La disposition généralement adoptée pour obtenir cette circulation est celle que nous avons déjà mentionnée, à savoir la disposition en gradins (fig. 258), qui permet au liquide de se mouvoir très facilement entre deux bacs, la solution du dernier revenant au premier à l'aide d'une pompe P.

Le procédé consistant à produire l'agitation du liquide par un courant d'air présente l'inconvénient de mettre en mouvement, non seulement ce liquide, mais aussi les impuretés et les boues qui sont alors entraînées vers les cathodes. On peut cependant arriver à un bon résultat en disposant une cuvette sous les électrodes pour recueillir les boues (fig. 259 et 260) et en plaçant dans les bains un tube coudé, dont l'une des branches, percée de trous, se trouve sous la cuvette et dont l'autre arrive le long de la paroi

verticale au niveau du liquide. En insufflant de l'air dans cette partie du tube, le liquide s'échappe par-dessus ou par l'intermédiaire d'un autre tube horizontal et percé de trous. De cette façon, la circulation est continue.

Pour régénérer la solution de sulfate de cuivre lorsqu'elle a donné tout ce qu'elle pouvait fournir et qu'elle est trop souillée d'impuretés pour servir à de nouvelles opérations, on la filtre sur

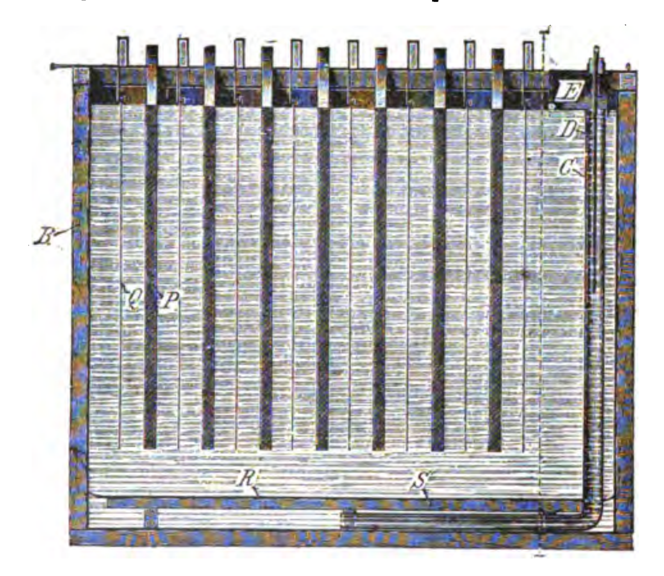


Fig. 259. — Bac pour le raffinage électrolytique du cuivre avec appareil de Borchers pour insufflation d'air (coupe longitudinale).

de l'oxyde de cuivre qui précipite l'arsenic, le bismuth, l'antimoine et neutralise la liqueur. On délaye ensuite de l'oxyde de fer fraîchement précipité et l'on fait passer un courant d'air qui précipite le fer à l'état de sulfate basique de sesquioxyde. Quant au nickel, il ne peut être enlevé, mais on a avantage, lorsque la proportion de ce métal dans le liquide est importante, de traiter la solution par électrolyse afin de récupérer la plus grande quantité possible de nickel contenue dans le bain. Une fois purifiée, la solution est de nouveau acidifiée et elle peut servir à de nouvelles opérations.

Cette méthode de purification s'emploie lorsque le liquide renferme un assez grand nombre et une forte proportion d'impu-

retés. Lorque celles-ci ne sont pas très importantes, on peut se contenter de faire cristalliser le sulfate de cuivre. Dans la plupart des usines françaises, on opère de cette façon, les premières portions de cristaux rentrant en fabrication et les autres étant ven-



Fig. 260. — Bac pour le raffinage électrolytique du cuivre avec appareil de Borchers pour insufflation d'air (coupe transversale).

dues, principalement pour combattre le phylloxéra, sous le nom de vitriol bleu.

c. *Action des métaux étrangers.* — Dès l'année 1885, Kiliani a étudié d'une manière complète la manière dont se comportent à l'électrolyse les impuretés contenues dans le cuivre brut. Bien qu'étant de date ancienne, par suite des rapides progrès accomplis depuis cette époque, ce travail a conservé cependant pour lui sa valeur du début, quoique aujourd'hui nous concevions les phénomènes électrolytiques d'une autre façon. Nous allons indiquer succinctement les résultats auxquels il est arrivé.

Si l'on emploie, pour l'électrolyse, une densité de courant égale à 20 ampères par mètre carré et une solution contenant 150 grammes de sulfate de cuivre et 50 grammes d'acide sulfurique par litre, l'oxydule de cuivre, qui est une substance mauvaise conductrice du courant, passe d'abord dans le schlamm sans subir de transformation chimique; mais il se dissout peu à peu dans l'acide du bain ; sa présence dans l'anode appauvrit donc celui-ci en acide mais l'enrichit en cuivre. Le sulfure de cuivre passe également tel quel dans le schlamm s'il ne se trouve pas en forte proportion dans le cuive noir, mais s'il se trouve en grande quantité dans l'anode, il est décomposé par le courant avec séparation du soufre.

L'argent, le platine et l'or passent complètement à l'état pulvérulent dans le schlamm lorsqu'ils ne sont pas en très grande quantité et si la lessive possède une teneur normale en cuivre et en acide. Mais dès que la lessive devient neutre, l'argent entre très rapidement en solution et naturellement il se précipite à la cathode en même temps que le cuivre. Le bismuth et l'oxyde de bismuth se déposent directement sous forme de sels basiques ou passent d'abord dans la solution pour s'en séparer ensuite, sous forme de sels basiques. L'étain passe d'abord dans le bain, puis il s'en précipite partiellement, au bout d'un certain temps, à l'état de sel basique également. Lorsqu'il se trouve en dissolution, ce métal exerce sur le précipité lui-même une action extrêmement favorable : on a en effet remarqué que, tandis qu'avec une solution de sulfate de cuivre neutre chimiquement pure, on n'obtient généralement que des précipités cassants et bourgeonnés, on obtient au contraire des dépôts parfaits et doués d'une grande malléabilité, lorsqu'ils se forment dans des bains dont les anodes renferment de grandes quantités d'étain.

L'arsenic, dans une lessive acide ou neutre, entre en dissolution sous forme d'acide arsénieux et ce n'est que lorsque la lessive en est saturée qu'il passe dans le schlamm. Une partie de l'antimoine entre également en dissolution, aussi bien dans un bain acide que neutre et se sépare partiellement à la longue, une autre partie restant à l'anode sous forme de sulfate basique ; l'antimoine rend comme l'arsenic la lessive plus pauvre en cuivre.

Lorsque celle-ci est devenue très pauvre, la teneur normale en acide ne peut même pas empêcher qu'une certaine quantité d'antimoine se précipite en même temps que le cuivre sur l'électrode négative.

Le plomb, qui est attaqué par le courant avant le cuivre, passe dans le schlamm sous forme de sulfate insoluble ; il ne reste qu'à l'état de trace dans la solution et ne se précipite pas à la cathode : sa présence ne tend donc qu'à appauvrir le bain en cuivre.

Certains autres métaux, tels que le fer, le zinc, le nickel, le cobalt, sont également dissous par l'action du courant avec le cuivre et ils présentent le même inconvénient que le plomb, à ce point de vue. De plus, avec les faibles densités de courant que l'on emploie généralement dans cette opération, il se dissout, par la simple action de l'acide libre, plus de ces métaux à l'anode que ce qui correspond au cuivre séparé à la cathode. Cela entraîne alors un affaiblissement dans la richesse du bain en acide libre, mais en même temps une augmentation de celui-ci en métal.

Le fer entre toujours en dissolution sous forme d'oxydule, mais, comme il se transforme sous l'action de l'air en sel de peroxyde, il en résulte une consommation de l'acide ; ce sel de peroxyde n'apparaît même à l'anode qu'avec des densités de courant très élevées.

Une fois desséché, le schlamm des anodes peut contenir les corps suivants : de l'or, du platine, de l'argent, du sulfure d'argent du protoxyde et du sulfure de cuivre, des sulfates basiques de bismuth, d'étain et d'antimoine, de l'acide antimonique, de l'arsénite de cuivre, des arséniates et des antimoniates métalliques, du sulfate de plomb, des scories, avec lesquels il peut passer également de la chaux, de la magnésie et de l'acide silicique. En outre, il se précipite toujours aussi un peu de cuivre pulvérulent. Mais ce qu'il est curieux de remarquer, c'est que les parties profondes des anodes qui, théoriquement, devraient être dissoutes les dernières, sont souvent attaquées avant même que certains points de la surface elle-même soient dissous ; on peut expliquer ce fait en considérant que les anodes ne sont pas douées d'une homogénéité parfaite quant à leur constitution et qu'elles se lais-

sent très facilement attaquer en certaines régions plus favorisées ; en certains points de la surface, il peut exister comme une sorte de vernis s'opposant à ce que l'acide exerce son influence sur le métal, de sorte qu'aux endroits faibles, l'attaque une fois commencée, pénètre de plus en plus en avant et jusqu'aux régions les plus profondes de l'électrode.

d. *Dépense d'énergie et quantité de cuivre déposé.* — L'affinage électrolytique du cuivre s'effectuant au moyen d'anodes solubles, il n'y a pour ainsi dire pas de travail électrochimique proprement dit, puisque la réaction produite à l'anode est détruite par celle qui s'effectue à la cathode. L'appareil électrolyseur n'absorbe donc que le travail nécessaire pour effectuer le transport du cuivre de l'anode à la cathode, c'est-à-dire celui qui est nécessaire pour vaincre la résistance du bain. La résistivité de celui-ci n'est généralement pas très considérable ; aussi la force électromotrice nécessaire n'a-t-elle pas besoin d'être très élevée ; elle peut osciller entre 0,3 volt et 0,4 volt, mais elle dépend naturellement aussi de la densité de courant employée.

Si l'on prend comme chiffre 0,25, on trouve que 1 watt-heure donne 4,72 gr. de cuivre ; 1 kilowatt-heure donnera donc 4 720 grammes ou 4,72 kg. de cuivre et 1 kilowatt-jour, 113,5 kg. de ce métal. Pour produire une tonne ou 1 000 kilogrammes de cuivre par jour, il faudra donc une puissance de 8,8 kilowatts. Naturellement, les nombres indiqués sont simplement théoriques ; en pratique, il peut y avoir une certaine discordance entre ces nombres et ceux que donne l'opération industrielle, mais il n'y a jamais une grande différence entre les deux résultats.

Traitement des boues anodiques. — La quantité de boues formées à l'anode peut être plus ou moins considérable suivant la composition du cuivre brut employé et elle peut atteindre 2 à 3 p. 100 pour les cuivres très impurs ; elle comprend principalement de l'oxyde cuivreux et de l'argent à l'état métallique, puis quelques sels basiques d'étain, d'antimoine, de bismuth, de sulfate de plomb et des sulfures. Le cuivre y entre dans les proportions de 15 à 30 p. 100, l'argent pour 45 à 50 p. 100 et les autres subs-

tances pour 20 à 25 p. 100 de la composition totale des boues.

Pour récupérer les produits ayant quelque valeur, on traite d'abord les boues pendant deux ou trois heures, dans une cuve en bois doublée de plomb, par une solution d'acide sulfurique contenant environ une tonne d'acide pour quatre tonnes d'eau ; on chauffe par un courant de vapeur en même temps que l'on insuffle un violent courant d'air. L'oxyde cuivreux est transformé de la sorte en sulfate cuivrique, tandis que l'arsenic, l'antimoine et la majeure partie des impuretés entrent en dissolution.

Le mélange restant dans les boues est alors constitué par tout l'or et tout l'argent qui y étaient au début, additionnés de sulfate de plomb, de tellure et de quelques traces de bismuth et d'antimoine. On fond les boues, après les avoir lavées et séchées, tandis que la scorie obtenue est brisée après refroidissement puis refondue avec du plomb ; celui-ci s'empare des métaux précieux qu'il est ensuite facile d'extraire de l'alliage par les procédés habituels. Quant au cuivre dissous par l'acide sulfurique, on le précipite par le fer, on le coule en lingots et on le vend comme cuivre impur, bien qu'il soit possible de l'affiner. Il est seulement regrettable que le tellure n'ait par beaucoup d'emplois, car si l'on projette un peu de salpêtre sur le métal fondu précédemment et débarrassé de sa scorie, on obtient une nouvelle scorie excessivement riche en cette substance : à l'usine de Baltimore, par exemple, où cette opération d'affinage et de récupération est effectuée, on pourrait préparer journellement, s'il le fallait, environ 3 kilogrammes de tellure.

La figure 261 représente la disposition des bacs à l'intérieur d'une salle aménagée pour le raffinage électrolytique du cuivre. Les bains y sont groupés un peu comme des accumulateurs, un parquet surélevé permettant aux ouvriers de circuler entre les groupes d'appareils et le courant arrivant extérieurement aux cuves par des barres de cuivre reliées aux deux bornes de la machine génératrice à l'aide de câbles très conducteurs.

Electrolyseur Tommasi pour l'affinage du cuivre. — L'électrolyseur Tommasi pour l'affinage du cuivre se compose d'une cuve rectangulaire contenant une solution de sulfate de cuivre acidulée par de l'acide sulfurique et en outre certains composés dont le but

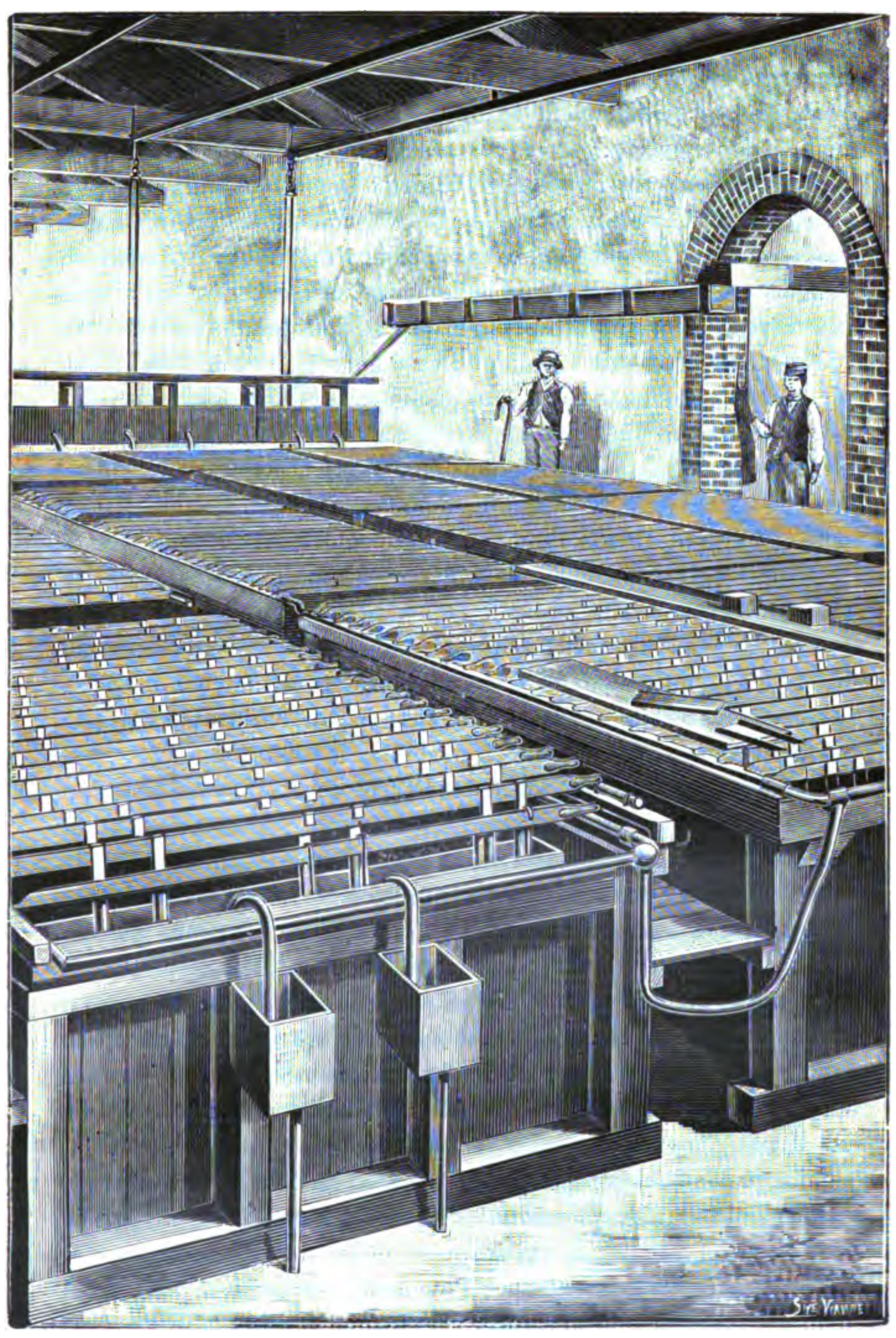


Fig. 261. — Vue intérieure d'une salle aménagée pour le raffinage électrolytique du cuivre (disposition des bacs).

n'est pas simplement de diminuer la résistance électrolytique du bain, mais principalement de fournir un dépôt très compact et très homogène de cuivre.

Les anodes sont au nombre de deux et elles plongent dans le bain ; entre elles est disposée la cathode, constituée par un disque composé d'un certain nombre de secteurs métalliques pouvant se remplacer quand la nécessité le demande. A son centre, ce disque est traversé par un arbre en bronze d'aluminium animé d'un mouvement de rotation rapide. Les différents secteurs en cuivre électrolytique sont fixés sur un disque central de plus petit diamètre au moyen d'un boulon ou d'une vis qu'il suffit de desserrer, chaque fois que l'on désire enlever ou remplacer l'un quelconque des secteurs. Ceux-ci sont alors amenés, à l'aide d'un dispositif convenable, au-dessus d'une chaudière contenant du cuivre électrolytique en fusion dans lequel on les fond. Lorsqu'on désire obtenir le cuivre sous forme de lames ou de lingots, on constitue la cathode par des lames ou des barres en cuivre pur électrolytique et on les maintient dans une position fixe au moyen de vis à écrou qui les assujettit sur un moyeu calé sur l'arbre passant par le centre de la partie mobile du système cathodique.

Les principaux avantages que l'électrolyseur Tommasi présente au point de vue industriel sont les suivants : 1° la polarisation n'existe pour ainsi dire pas à cause de la rotation rapide du disque à secteurs constituant la cathode ; 2° on peut retirer les différents secteurs du disque central lorsque l'appareil ne fontionne pas, la nuit par exemple et, de cette façon, le métal déposé n'est plus sujet à être attaqué ni par l'air ni par le bain ; 3° lorsqu'on juge suffisant le dépôt métallique, il est facile de retirer l'un après l'autre les divers secteurs et de les remplacer par d'autres sans qu'il soit nécessaire ni même utile de démonter l'électrolyseur ou d'interrompre le courant, les autres lames plongeant dans le liquide pendant cette opération ; 4° enfin, la densité des diverses couches du liquide électrolytique étant partout la même grâce à la rotation du disque qui les agite et les mélange continuellement, le bain ne présente pas l'inconvénient souvent cité, dans d'autres systèmes, de se saturer vers le fond et de s'appauvrir dans les régions supérieures.

L'opération pratique de raffinage électrolytique du cuivre s'effectue de la manière suivante : on fond d'abord le cuivre noir, puis on le coule dans des moules de forme spéciale de façon à obtenir des plaques rectangulaires, ayant une épaisseur de 3 à 4 centimètres. Les deux anodes sont alors disposées dans l'électrolyseur de telle manière qu'elles puissent facilement être en communication avec le pôle positif de la source d'énergie ; l'autre pôle de la machine est relié à la partie mobile de l'appareil constituant la cathode par un fil conducteur terminé par un balai métallique frottant sur un arbre. Les anodes ont une position telle qu'on peut facilement les éloigner ou les rapprocher l'une de l'autre lorsqu'elles diminuent d'épaisseur, après un certain temps d'opération, en ayant abandonné à l'électrode négative une partie de leur cuivre.

L'électrolyseur étant monté, on y verse le bain, on ferme le circuit électrique et l'on fait ensuite tourner le disque central cathodique avec une vitesse de 80 à 100 tours à la minute, l'intensité du courant étant de 1 à 2 ampères par décimètre carré. Une fois le courant établi, le cuivre ne tarde pas à se déposer sur les divers secteurs dont se compose le disque et ce dépôt est d'autant plus lisse et uni que la vitesse de rotation du disque est elle-même plus rapide et la densité du courant plus faible.

Lorsque les secteurs ont une épaisseur suffisante, on interrompt le courant, on desserre les écrous qui les maintenaient fixés sur la partie centrale et on les fond dans un bain de cuivre électrolytique, ainsi qu'il a été mentionné plus haut. Lorsque les deux anodes se sont en grande partie dissoutes, après un certain nombre d'opérations, on les remplace par de nouvelles plaques semblablement constituées ou bien on cherche à retirer l'argent qui s'est déposé pendant l'affinage du cuivre au fond de la cuve, si le cuivre traité était en partie argentifère. On soulève, pour cela, le disque à l'aide d'un treuil, et l'on retire de l'appareil un récipient perforé, sorte de passoire que l'on avait disposée au fond de la cuve avant la mise en marche et qui contient tout l'argent des anodes. Celui-ci, une fois recueilli, lavé et séché convenablement, est fondu dans un creuset avec du nitrate de soude et une faible quantité de borax, puis coulé dans des lingotières de forme et de

dimensions appropriées aux usages que l'on veut faire de l'argent ainsi préparé.

Méthodes américaines pour l'affinage électrolytique du cuivre. — Ainsi que nous l'avons indiqué au début de ce travail, l'industrie du raffinage électrolytique du cuivre brut constitue après celle de l'aluminium l'application la plus importante de l'électrométallurgie. Aux États-Unis en particulier, elle se pratique dans un grand nombre d'usines qui, outre le cuivre, recueillent comme produits secondaires mais cependant d'une grande valeur sur le marché, l'argent et l'or provenant de cette fabrication.

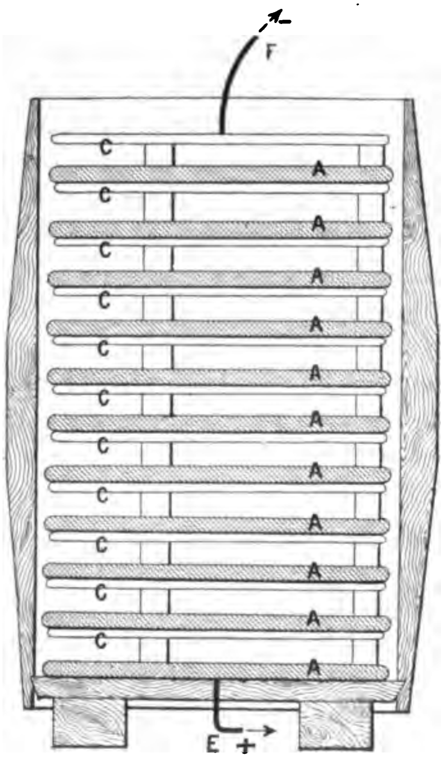


Fig. 262. — Dispositif « à la Volta » pour le raffinage électrolytique du cuivre.

En règle générale, le métal brut est coulé en plaques de 8 à 15 millimètres d'épaisseur, puis ces plaques sont suspendues comme anodes dans un électrolyte contenant de 15 à 20 p. 100 de sulfate de cuivre et de 5 à 10 p. 100 d'acide sulfurique libre. Les cathodes sont, comme toujours, constituées par des lames minces de cuivre pur électrolytique. Lorsque les anodes sont presque complètement dissoutes, on les remplace par d'autres neuves et, en même temps, on recueille le dépôt rassemblé au fond du bain pour en extraire l'or et l'argent. Le liquide est de même purifié et régénéré d'une façon convenable dès qu'un trop grand nombre d'impuretés le rendent impropre à de nouvelles opérations électrolytiques.

Dans certains procédés, tels que ceux de Hayden et de Stal-

mann, les cathodes et les anodes affectent, dans l'appareil d'électrolyse, une disposition spéciale, pouvant être comparée à celle dont nous avons précédemment parlé. Dans l'appareil de Hayden, en particulier, qui est utilisé aux usines de Baltimore (fig. 262), les plaques de cuivre brut servent à la fois de cathode et d'anode, le cuivre étant dissous d'un côté de la plaque et précipité sur l'autre.

Stalmann dispose de même les électrodes en série dans chaque bain; comme première électrode, on suspend une anode; viennent

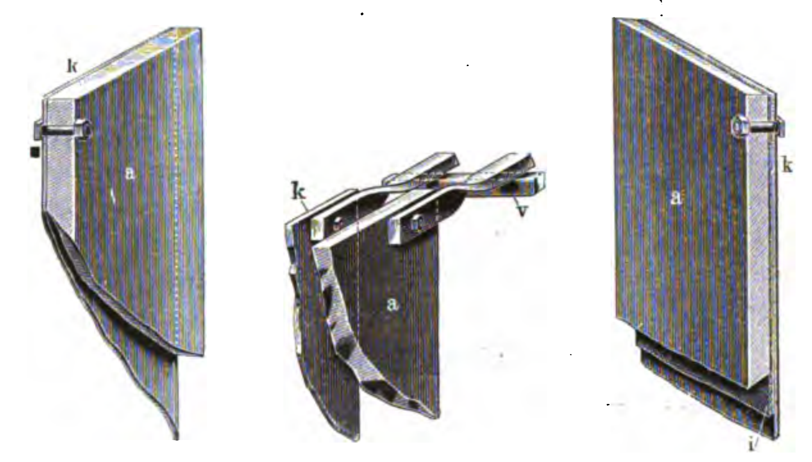


Fig. 263 à 265. — Dispositifs divers affectés aux cathodes et anodes de l'appareil de Stalmann pour le raffinage électrolytique du cuivre.

ensuite alternativement des plaques-cathodes et des plaques-anodes réunies entre elles par paires jusqu'à ce qu'enfin une plaque-cathode ferme la série. Naturellement, la première anode et la dernière cathode communiquent électriquement avec les pôles positif et négatif de la source d'énergie électrique. Pour constituer une paire d'électrode, on fixe directement, à l'aide de boulons en cuivre, la plaque-cathode *k* à l'anode *a* (fig. 263) ou bien on réunit chaque plaque-anode à une plaque-cathode au moyen de fils métalliques ou de baguettes de cuivre (fig. 264) qui assurent un bon contact électrique entre les deux électrodes. On peut de même réunir l'anode et la cathode par une simple couche de matière isolante (fig. 265), de telle façon qu'un seul côté de chaque plaque soit touché par l'électrolyte. Pour placer un tel système

dans la cuve à électrolyse, on peut munir les anodes *a* d'oreilles X (fig. 266) qui permettent de les suspendre sur le bord des bains. Les vases à électrolyse de Stalmann se composent de deux cuves en bois, placées l'une dans l'autre, de façon qu'elles laissent entre elles un espace, dans lequel on coule une matière isolante et imperméable à l'eau, comme du goudron ou de la cire minérale.

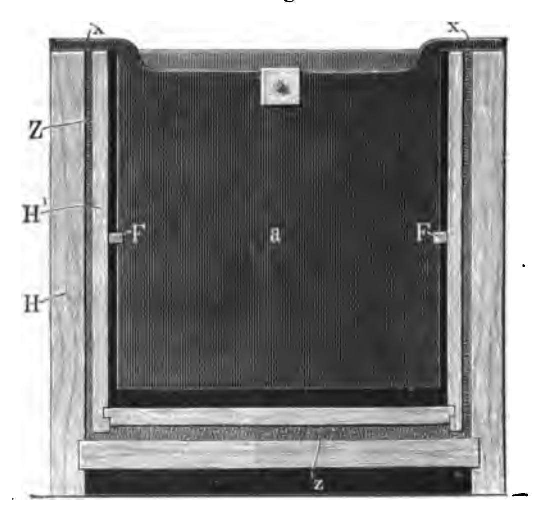


Fig. 266. — Vase à électrolyse de Stalmann (coupe verticale, montrant une anode).

Enfin, à l'aide de chevilles en bois F, on assure la fixité des plaques à l'intérieur de la cuve.

La raffinerie des « Baritan Copper Works », établie à Perth-Amboy, dans l'État de New-York, possède des avantages peu communs pour le raffinage économique du cuivre brut. D'après une récente communication du Dr L. Gautier à ce sujet, les transports peuvent y être effectués à des prix aussi favorables que possible, ce qui diminue largement les dépenses de main-d'œuvre, et les matières premières nécessaires aux opérations d'électrolyse arrivent directement dans l'usine. Cette raffinerie a été construite pour une production mensuelle de 4 536 à 5 443 tonnes de cuivre cathodique dans la salle d'électrolyse et de 6 804 à 8 165 tonnes de cuivre affiné dans l'atelier des fours. Quant à la production des métaux précieux, elle varie, comme proportion, avec la nature de la matière brut traitée, mais elle peut être évaluée approxima-

tivement à 9 330 kilogrammes d'argent et 156 kilogrammes d'or par mois.

Les usines occupent une superficie de 182 000 mètres carrés environ et les différents bâtiments sont groupés autour de l'atelier contenant les cuves d'électrolyse, de façon à éviter les frais de transport à grande distance et de gagner du temps pendant les opérations.

Comme c'est le système multiple ordinaire qui est en usage dans cette raffinerie, les bains sont établis électriquement en séries et les électrodes de chaque bain sont groupées parallèlement. On est alors obligé de réserver un certain nombre de bains à la préparation des cathodes. Dans ces bains, qui sont au nombre de 180, les cathodes sont formées de cuivre pur laminé, d'une épaisseur de 4 millimètres, dont les surfaces sont graissées avec du suif maintenu liquide au moment du dépôt, dans des chaudières chauffées à la vapeur. Ce sont ces plaques qui servent de cathodes dans les bains de précipitation; elles y restent pendant trente-six heures, après quoi elles sont retirées de l'appareil; les lames minces formées de chaque côté par le dépôt de cuivre sont ensuite enlevées sans difficulté, la couche de suif recouvrant la plaque intérieure les empêchant d'adhérer fortement à celle-ci. Les schlamms ne sont enlevés que tous les trois mois environ; dans ce but, la solution est retirée des différents bains au moyen d'un siphon à vapeur, puis, au moyen d'une ouverture pratiquée à la partie inférieure des cuves, les schlamms sont évacués dans des tonneaux montés sur chariots et transportés, au sous-sol, dans un atelier spécial, où ils sont traités pour l'extraction des métaux précieux et des autres matières qu'ils peuvent contenir.

La salle d'électrolyse est partagée en unités de chacune 400 cuves de dépôt et 8 cuves de décuivrage; ces 408 bains sont tous groupés en séries et forment la charge de chacun des grands générateurs de la salle des machines. Chaque bain contient 22 anodes et 23 cathodes disposées parallèlement. Les communications entre les paires de bains sont établies au moyen de bandes de cuivre.

La disposition des bains par paires avec connexions transversales présente l'avantage non seulement de rendre les manipu-

lations plus faciles, mais aussi de réaliser une économie importante de cuivre conducteur. Ces bandes métalliques ont une section de 30 centimètres carrés et elles sont parcourues par un courant de 4 000 ampères d'intensité environ.

La circulation de l'électrolyte s'effectue par la différence de niveau existant entre deux vases consécutifs et à l'aide d'une pompe fermant en quelque sorte le circuit hydraulique du bac le plus bas au bac le plus haut. On peut faire circuler la même solution pendant plusieurs mois avant qu'elle soit devenue assez

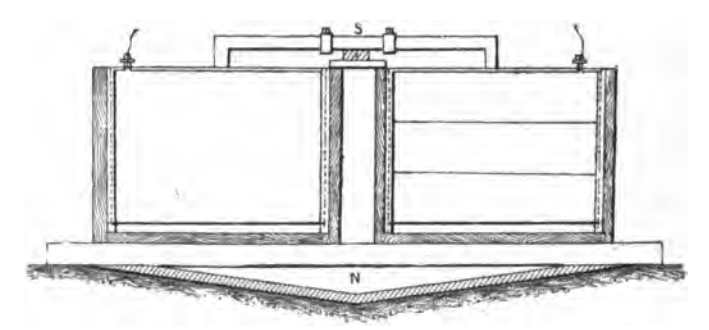


Fig. 267. — Cuves électrolytiques avec rigole pour l'écoulement des impuretés (dispositif Hayden).

impure pour apporter quelque perturbation dans le travail. Cependant lorsqu'elle est trop souillée d'impuretés, on l'envoie à l'atelier de sulfate où on la traite pour la purifier et la faire servir à nouveau.

Ainsi que le représente la figure 267, on dispose souvent les bacs de telle façon qu'ils soient placés au-dessus d'une rigole N de manière à éliminer facilement les impuretés provenant des cuves à électrolyse. Au lieu d'utiliser des plaques ayant toutes la même hauteur, on peut les fabriquer en plusieurs parties superposées verticalement, les bacs étant très rapprochés les uns des autres et la communication électrique des divers éléments étant assurée à l'aide de barres conductrices S.

Le tableau ci-après (p. 551) donne les résultats d'une analyse d'une solution en circulation et du cuivre déposé de cette solution à la cathode :

SUBSTANCES RECONNUES PAR L'ANALYSE	ÉLECTROLYTE	CATHODE
Cuivre	4,25 p. 100	99,94 p. 100
Arsenic	1,60 —	0,001 —
Antimoine	0,03 —	0,001 —
Argent (grammes par tonne)	»	10,30
Acide sulfurique libre	9,12 p. 100	»
Sulfate de cuivre	16,79 —	»
Poids spécifique	1,22	»
Température	47°,2	»

La raffinerie de cuivre de l'« Anaconda Copper Mining Company » a été établie pour une production de 150 tonnes de cuivre par jour. La matière constituant les anodes des bacs électrolytiques est un cuivre noir contenant environ 98 p. 100 de cuivre pur, avec de faibles quantités d'arsenic, d'antimoine, de plomb, de fer, de sélénium, de tellure et, en outre, 0,35 p. 100 d'argent et 0,001 p. 100 d'or. La conductibilité électrique du cuivre ainsi préparé s'élève à 98 p. 100 (étalon Mathiessen) ; sa résistance à la traction est égale à 45,5 kilogrammes par millimètre carré environ de section droite.

Pour purifier l'électrolyte, on se contente de maintenir au-dessous d'une certaine limite les impuretés des anodes qui s'y dissolvent, et, dans ce but, on y insuffle de l'air et on y ajoute des substances chimiques de faible valeur qui, agissant sur ces impuretés, les transforment en produits faciles à éliminer de la solution électrolytique. Cette Société produit par mois, par traitement des schlamms d'anodes, environ 10886 kilogrammes d'argent à 999/1000 et 46,60 kg. d'or à 950/1000.

Procédé Elmore pour la préparation électrolytique des tubes de cuivre. — Le but du procédé Elmore est de transformer en cuivre fibreux et homogène le cuivre à structure cristalline préparé par les méthodes ordinaires. Mais la particularité intéressante qui s'attache à ce procédé et qui en fait la valeur est qu'on peut fabriquer directement avec le métal extrait de l'électrolyte des

tubes, des fils et des tôles en cuivre chimiquement pur ; en une seule opération, on purifie donc le métal, on recueille les substances précieuses qu'il peut contenir et l'on constitue des pièces entièrement finies et d'excellente qualité.

Prenons, par exemple, le cas d'une fabrication de tubes de cuivre. Le bain étant, comme toujours, constitué par du sulfate de cuivre, on fait tourner dans le liquide un mandrin cylindrique (fig. 268) dont la surface, composée d'une substance conductrice, constitue la cathode. C'est sur cette surface que doit se déposer le cuivre pro-

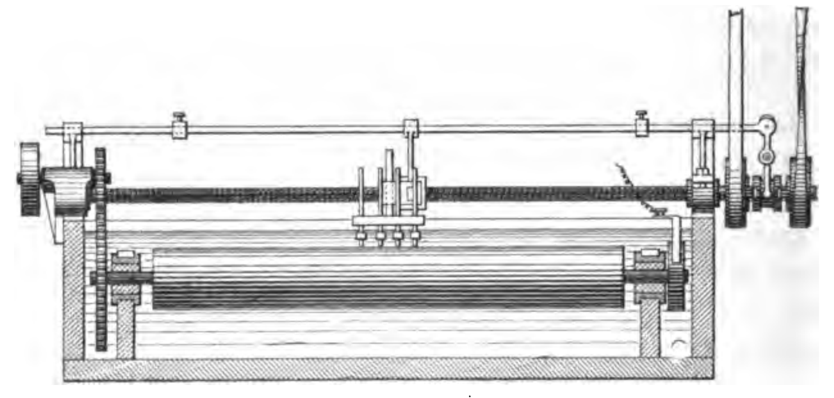


Fig. 268. — Appareil Elmore pour la préparation électrolytique des tubes de cuivre.

venant de l'anode. Celle-ci est formée de barres de cuivre, non représentées sur la figure et rayonnant autour du cylindre central. Le cuivre se dépose sur la cathode pendant l'opération électrolytique et, pour faciliter le dépôt, on le soumet à une légère compression au moyen d'un petit appareil en agate. Cette action a pour résultat de transformer le dépôt cristallin et grenu du cuivre électrolysé en un métal homogène, ductile, consistant et plus régulier d'épaisseur que s'il était étiré ou laminé par les procédés mécaniques ordinaires. Le compresseur est monté sur un chariot animé d'un mouvement de va-et-vient et les galets en agate qui le composent touchent successivement toutes les parties du cuivre déposé ; on conçoit facilement que le métal ainsi préparé puisse avoir une grande homogénéité, l'épaisseur capable de se former entre deux passages successifs des galets n'étant que de 18 millièmes de millimètre environ.

Lorsque le dépôt de cuivre électrolytique a acquis l'épaisseur désirée, on retire le cylindre du bain et on détache le mandrin par contraction ou dilatation inégale des deux parties qui le constituent, ou encore en le faisant tourner et avancer entre trois galets dont l'action hélicoïdale a pour effet d'augmenter un peu le diamètre du tube.

Au début de cette fabrication, les mandrins étaient constitués par du plomb antimonieux saupoudré de bronze pulvérisé; aujourd'hui, on emploie de préférence des tubes creux en acier poli, disposés sur une âme en bois. Ces tubes, montés en cathodes, commencent par tourner entre deux anodes en cuivre dans une dissolution formée d'une partie de cyanure double de potassium et de sodium et de vingt parties d'eau. Dès qu'une couche de cuivre de faible épaisseur s'est déposée sur le mandrin, ce qui demande un quart d'heure environ, on expose celui-ci à l'air afin de produire une couche d'oxyde de cuivre qui permet de séparer complètement le dépôt de cuivre électrolytique du cylindre central en supprimant l'adhérence entre ces deux surfaces. Comme anode, on se sert avantageusement aujourd'hui d'une plaque de cuivre perforée, disposée un peu au-dessus du fond de la cuve et chargée de cuivre granulé ; deux larges barres de même métal reposent sur la plaque et sont placées de chaque côté du mandrin.

Le bain auquel on donne la préférence se compose de trois parties de sulfate de cuivre pour vingt parties d'eau et une d'acide sulfurique. Pour obtenir de la tôle de cuivre, on se sert d'un mandrin d'assez grand diamètre, puis, une fois le cuivre déposé, on coupe le tube suivant une de ses génératrices et on le développe graduellement jusqu'à obtenir une feuille complètement plane. Le fil de cuivre est préparé en découpant les tubes en un ruban sans fin qu'on passe ensuite, sans qu'il soit utile de le recuire, dans une filière possédant des trous en rapport avec les diamètres des fils que l'on veut obtenir.

D'après les essais effectués au laboratoire et qui permettent de contrôler attentivement le travail des ateliers, on constate que le cuivre du tube ainsi obtenu ne se rompt que sous la charge de 50 kilogrammes par millimètre carré de section et que l'allongement résultant de cette traction est de 7,5 p. 100. Un fil passé,

sans être recuit, dans 14 filières, a résisté à la charge de 56 kilogrammes par millimètre carré de section et son allongement n'a été que de 3 p. 100. Quant à la conductibilité électrique de ce cuivre, elle est au moins égale à celle des cuivres préparés par les méthodes ordinaires.

Par le procédé Elmore, on peut préparer des tubes ayant jusqu'à 2,5 m. de diamètre et 3,5 m. de longueur et, par étirage, il est facile d'en faire varier les dimensions. On fabrique directement, de cette façon, des rouleaux de machines à papier et à impression. Le seul reproche qu'on ait à faire à ce métal, c'est de se laisser braser difficilement : cela est dû probablement à l'interposition de traces de sulfate de cuivre entraîné sous l'influence des brunissoirs.

On connaît actuellement deux usines exploitant ce procédé : la première appartient à la Société française d'Électrométallurgie et elle est située à Dives-sur-Mer, dans le Calvados ; elle peut produire journellement 10 tonnes de cuivre ainsi affiné et elle occupe quatre hectares, avec une salle d'électrolyse mesurant 6000 mètres carrés ; la seconde usine appartient à l' « Elmore Metal Aktien Gesellschaft » ; elle est située à Schladern-sur-le-Sieg et elle utilise une force motrice de 200 chevaux. Chacune de ces deux Sociétés a apporté au procédé quelques modifications pratiques s'adaptant aux exigences de la fabrication, mais la grande marche de l'opération électrolytique reste la même, quant au principe sur lequel elle repose.

Procédé Cowper-Coles. — Dans les différents procédés que nous venons d'étudier, nous avons indiqué que l'on pouvait augmenter la vitesse du dépôt cathodique en maintenant le liquide électrolytique en circulation pendant toute la durée de l'opération. Cependant la vitesse du liquide ne peut jamais être considérable en employant les dispositifs que nous avons décrits et, de plus, elle est irrégulière. Le procédé Cowper-Coles a pour but de remédier à ces inconvénients en faisant circuler, non l'électrolyte, mais la cathode elle-même, comme dans le procédé Elmore, mais en employant un autre dispositif.

De cette façon, on peut opérer avec des densités de courant très

élevées (20 ampères par décimètre carré), la tension nécessaire n'étant que de 0,5 à 0,7 volt. Le frottement du dépôt contre l'électrolyte est considérable en raison de la grande vitesse de la cathode : on obtient ainsi une couche de cuivre compacte et unie, quelle que soit son épaisseur. De plus, par l'effet de la force centrifuge, les boues anodiques sont projetées contre les parois de l'appareil au lieu de se porter sur la cathode et il en est de même de l'hydrogène. Il est facile de se rendre compte de ce fait de la façon suivante : on fait d'abord tourner la cathode lentement; on constate que l'hydrogène d'abord adhérent, se détache ensuite quand la vitesse augmente; lorsque celle-ci a atteint son régime normal, l'hydrogène ne paraît même plus.

L'appareil qui sert pour la fabrication des tubes se compose d'un récipient en bois dans lequel sont suspendues les anodes en cuivre brut, coulées si possible en forme de gros tubes ou placées en cercle dans la cuve. La cathode est constituée par un cylindre de laiton légèrement graissé pour éviter l'adhérence du dépôt et permettre ensuite de le détacher facilement. Lorsqu'on veut obtenir du cuivre en ruban, on enroule en hélice, sur la surface du cylindre, un fil en substance isolante, en faisant le pas de l'hélice égal à la largeur du ruban que l'on désire obtenir. Quand l'opération est terminée, il suffit alors de couper le tube suivant l'hélice ainsi tracée et de dérouler le ruban après avoir recuit le métal. Un anneau placé à la partie supérieure de la cathode permet de manœuvrer celle-ci avec facilité de même qu'une large bague sur laquelle frottent constamment des balais amenant le courant de la dynamo.

L'électrolyte circule également dans la cuve et il y est injecté tangentiellement aux parois à l'aide d'une pompe ou d'air comprimé ; il présente généralement la composition suivante :

Eau	74,36 p. 100	en poids
Acide sulfurique	10,77	—
Sulfate de cuivre	14,87	—

Propriétés du cuivre électrolytique. — Lorsqu'on opère avec l'électrolyte ci-dessus indiqué et à la température de 65° à 70°, on remarque que le dépôt obtenu, avec une densité de courant égale

à 10 ou 15 ampères par décimètre carré, est rouge, cristallin, sans cohésion si l'on ne fait pas tourner la cathode. Mais, au fur et à mesure que la vitesse de celle-ci s'accroît, la cohésion du cuivre déposé augmente. Il reste cependant cristallin et granuleux pendant un certain temps, puis les aspérités finissent par



Fig. 269. — Photomicrographie d'un échantillon de cuivre électrolytique obtenu avec une densité de courant de 4,5 amp. par dm^2 et une révolution rapide du cylindre.

disparaître complètement : on a alors un dépôt uni, dont la teinte rose clair indique une grande pureté.

Les figures 269 et 270, qui représentent des photomicrographies d'échantillons de cuivre pur électrolytique, montrent très nettement l'influence exercée sur la qualité du cuivre par la densité de courant et la vitesse du cylindre. Elles concernent particulièrement les échantillons préparés d'après le procédé Cowper-Coles.

Quoique sa structure paraisse peu compacte, ce cuivre possède une grande ténacité et une ductilité remarquable ; à ce point de vue, il est même supérieur au meilleur métal raffiné fourni par la fusion ; il se laisse étirer sans difficulté en fils de 0,04 mm.

de diamètre et donne alors une longueur de 89 kilomètres par kilogramme. Il accuse, en outre, une conductibilité électrique que l'on n'obtient avec aucun autre corps.

Le cuivre préparé dans ces conditions est du reste extrêmement riche ; sa teneur est couramment de 99,93 p. 100 de métal

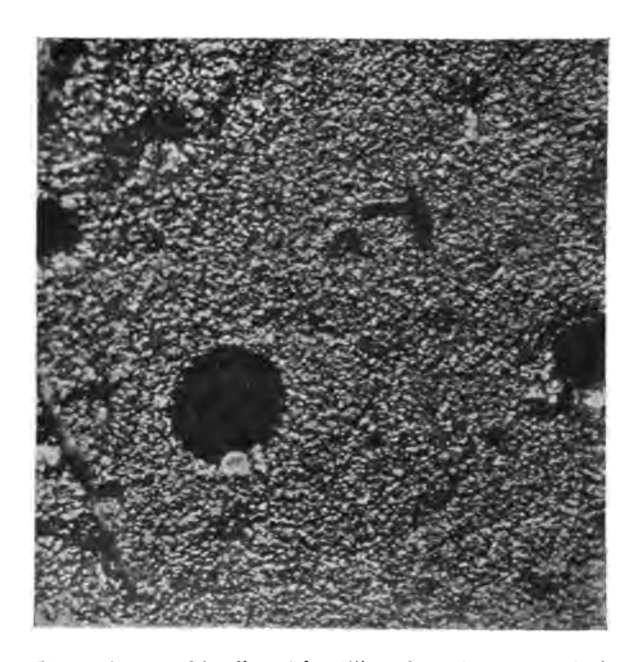


Fig. 270. — Photomicrographie d'un échantillon de cuivre électrolytique obtenu avec une densité de courant de 1 amp. par dm^2, le cylindre étant maintenu immobile.

pur avec une faible quantité d'hydrogène comme principale impureté. Les impuretés à éviter à la cathode sont de deux sortes : celles qui ont pour résultat de diminuer la conductibilité électrique du métal et celles qui le rendent cassant. L'arsenic et l'antimoine appartiennent à la première catégorie et d'après les expériences de M. Lawrence Addicks, effectuées à l'Institut Franklin, de Philadelphie, dans le courant de l'année 1906, une quantité très faible d'arsenic, soit 0,000013 et d'antimoine, soit 0,000071, suffit pour réduire de 1 p. 100 la conductibilité électrique du cuivre. Le tellure et le plomb, de même que les autres impuretés de cette classe, appartiennent à la seconde catégorie, en rendant

le métal cassant et moins homogène. Ces substances, de même que l'or et l'argent, paraissent dues à une sorte d'apport plutôt mécanique que chimique, subissant une attraction électrolytique de la part de la cathode.

Les courbes représentées par la figure 271 montrent très nettement l'influence générale des divers corps étrangers sur la conductibilité électrique du cuivre. Pour la construire, on a porté en abscisses les impuretés en centièmes et en ordonnées la conductibilité du

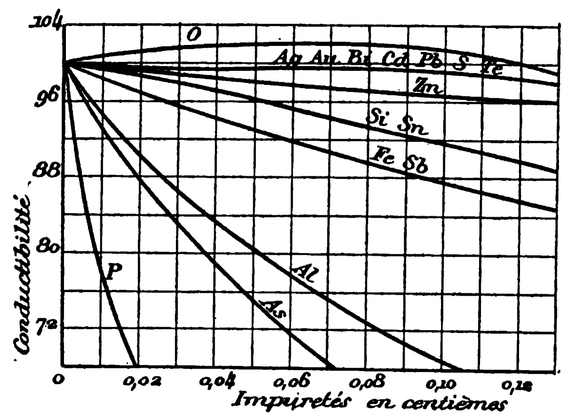


Fig. 271. — Influence de la présence de divers corps étrangers sur la conductibilité du cuivre.

cuivre par rapport au poids de la substance envisagée. Elle nous permet par exemple de nous rendre nettement compte que certains métaux, tels que l'or, l'argent, le plomb, ne nuisent pas à la conductibilité du cuivre, quelle que soit leur proportion dans le métal, tandis que d'autres, tels que l'aluminium, l'arsenic et plus encore le platine, abaissent notablement cette conductibilité par leur seule présence à la cathode.

Nous n'avons pas à décrire ici les nombreux emplois qui sont réservés au cuivre électrolytique dans l'industrie. On s'en sert pour faire des alambics, des chaudières et un grand nombre d'ustensiles de cuisine. En fils, il sert de conducteur pour l'électricité. Mais c'est surtout à l'état d'alliage qu'il est utilisé dans les arts et dans l'industrie : le cuivre pur se prête mal, en effet, au moulage ; trop chaud, il présente des soufflures lorsqu'on le refroidit ; et si, au contraire, la température est à peine supérieure à celle de sa

fusion (1054°), il se refroidit trop rapidement et ne prend pas l'empreinte des moules. Associé à l'étain et à d'autres métaux, il constitue les bronzes et autres alliages plus fusibles et plus durs, qui se prêtent mieux aussi au moulage que le cuivre pur.

Cuivrage proprement dit. — L'industrie électrochimique du cuivre n'a pas simplement pour but de raffiner le métal brut : le cuivrage à épaisseur constitue une industrie florissante depuis longtemps. Le cuivrage de la fonte a été résolu dès 1856 par

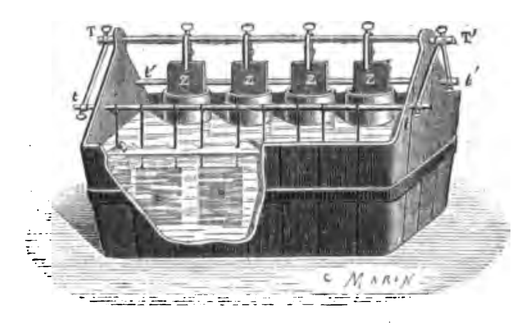


Fig. 272. — Appareil simple pour le cuivrage des petits objets.

Oudry, en déposant sur l'objet à cuivrer un vernis protecteur, lequel était ensuite rendu conducteur par une couche de plombagine. Le tout était mis dans un appareil simple, c'est-à-dire dans une immense pile Daniell, dont l'objet constituait l'électrode positive (fig. 272). Le cuivrage demandait plusieurs semaines, si l'on voulait obtenir une certaine épaisseur de cuivre et c'est ainsi qu'ont été fabriqués un grand nombre de candélabres, de colonnes et de fontaines, de notre capitale.

Le plus ancien procédé de cuivrage du fer, dû à Ruolz, consiste à décomposer le cyanure double de cuivre et de potassium par un fort courant électrique. Il donne d'assez bons résultats sur le fer très sain et sur l'acier, à la condition que les objets soient décapés d'une manière parfaite. Mais si on l'emploie pour cuivrer le fer ordinaire et surtout la fonte, la couche de métal déposée n'est jamais continue et la rouille ne tarde pas à apparaître aux points où le dépôt ne s'est pas effectué.

Pour le procédé Oudry, on enduit les pièces soit d'une couche

de vernis plombagineux, soit d'une couche épaisse d'huile chaude contenant du cuivre pulvérisé, avant de les soumettre à l'action du courant électrique. Malheureusement, le cuivre déposé de cette façon n'a d'autre solidité que celle résultant de sa propre consistance et il est nécessaire de lui donner une assez forte épaisseur si l'on veut en assurer la durée. Ce procédé n'est plus guère utilisé aujourd'hui, car il présente un grand nombre d'inconvénients : à part le défaut d'adhérence, le principal est d'exiger un matériel considérable et d'empâter les ornements des objets artistiques. Il faut ajouter que son prix est relativement élevé, puisque l'épaisseur du métal déposé est nécessairement grande et que, malgré son épaisseur, il est sujet à des déformations au moindre choc.

Dans le procédé Weill, on obtient un cuivrage direct à l'aide d'une liqueur alcaline : cette liqueur est composée de sulfate de cuivre dissous dans un excès de tartrate de potasse et de soude alcalinisée par de la soude caustique. L'excès d'alcali a pour effet de maintenir le cuivre en dissolution et d'empêcher la fonte d'être attaquée par l'acide. Les objets sont suspendus dans les bains par des fils de zinc et le courant est produit par la dissolution du zinc dans l'alcali.

En perfectionnant son procédé, M. Weill est parvenu à revêtir instantanément, à la température ordinaire et au moyen d'un seul bain, tous les métaux usuels et leurs alliages, d'une mince couche de cuivre très adhérente et présentant les couleurs les plus franches et les plus variées. Malgré cela, on ne connaît pas d'applications véritablement industrielles de ce procédé.

Le procédé Gauduin est basé, comme le précédent, sur l'emploi d'acides organiques combinés à des oxydes de cuivre à l'état de sels doubles, mais avec cette différence essentielle, qu'au lieu de soude, on se sert d'ammoniaque, laquelle a pour effet d'augmenter la conductibilité du bain. La Société des fonderies du Val d'Osne exploite depuis plus de vingt ans, avec succès, ce procédé et elle emploie comme électrolyte du bain préparatoire, une solution d'oxalate ammoniacal de cuivre.

Le procédé Wilde a pour but de supprimer toute polarisation et de débarrasser les anodes et les cathodes de toutes les impuretés qui y stationnent, lorsque celles-ci sont à l'état de repos.

Wilde, qui s'occupait du cuivrage à forte épaisseur des rouleaux d'impression, arriva à ce résultat en plaçant les rouleaux verticalement entre les deux anodes et en les animant d'un mouvement rapide de rotation. Ce procédé qui a été appliqué en grand dans une manufacture de Manchester a pendant longtemps produit les meilleurs rouleaux d'impression alors connus. Le seul reproche qu'on puisse lui adresser c'est qu'il n'est pas applicable aux pièces plates.

Récents perfectionnements apportés au cuivrage électrolytique des métaux. — Procédé Dessolle. — Parmi les récents perfectionnements apportés au cuivrage des métaux, il convient de citer le procédé Dessolle qui consiste à effectuer des dépôts de cuivre très adhérents avec toutes les épaisseurs, le plus rapidement et le plus économiquement possible, sur des objets de forme quelconque, en fer, fonte, acier ou zinc. Pour cela, on dispose dans l'intérieur des cuves une grande quantité d'ajutages par lesquels le sulfate de cuivre hydraté, placé dans un réservoir supérieur, arrive au bain tandis que les jets sont dirigés de manière à fouetter énergiquement toute la surface des anodes ainsi que celle des corps à cuivrer. Le procédé supprime de même les corps étrangers et les gaz qui, par leur présence, nuiraient à la régularité et à l'homogénéité du dépôt.

Le bain d'adhérence qui, ainsi que son nom l'indique, sert à permettre au cuivre électrolytique de se déposer d'une façon parfaite sur l'objet à recouvrir, se compose de cyanure double de potassium et de cuivre, de cyanure pur de potassium, d'ammoniaque et d'eau. Le bain principal, c'est-à-dire celui qui fournit le dépôt de cuivre, comprend les substances suivantes :

Sulfate de cuivre cristallisé.	12	parties.
Acide sulfurique libre à 66°.	3	—
Eau	85	—

C'est dans ce bain que sont déposés les ajutages lançant des jets énergiques du liquide sur les surfaces des anodes et des pièces à cuivrer. La température est maintenue à 35° C. pour les bains de cuivrage à épaisseur et à 50° pour les bains d'adhérence. Le

prix du cuivrage des tôles sur les deux faces est de 3,75 fr. le mètre carré pour une épaisseur de deux centièmes de millimètre et de 20 francs pour une épaisseur de deux dixièmes de millimètre, ce qui correspond approximativement à 5 francs le kilogramme.

Le procédé Dessolle s'applique particulièrement au cuivrage des tôles et des fers, ainsi qu'à celui des appareils de papeterie, du matériel employé dans les raffineries de sucre et des pièces utilisées dans la carrosserie, les chemins de fer et l'art militaire.

Comme exemple de cuivrage industriel, nous signalons au lecteur le cuivrage électrolytique des obus (fig. 273 à 276), tel qu'il a été pendant longtemps employé en Angleterre. Il consiste à revêtir les obus en acier d'une mince couche de cuivre, le bain servant à cette opération se composant d'un mélange de cyanure de cuivre et de cyanure de potassium. Les projectiles séjournent près de trois quarts d'heure dans ce bain puis ils sont plongés dans le bain de sulfate de cuivre qui permet d'obtenir l'épaisseur désirée de cuivre métallique autour de l'obus.

Nickel. — L'étude du nickel peut se rapprocher de celle du cuivre à certains points de vue, l'intervention de l'électricité dans la métallurgie de ce métal ne consistant principalement aujourd'hui qu'en un raffinage des mattes cuivreuses. Une moitié de la production mondiale de nickel est fournie par les minerais silicatés de la Nouvelle-Calédonie; l'autre moitié provient des gisements canadiens constitués par de la pyrrothine contenant de 2 à 3 p. 100 de nickel et autant de cuivre.

Le nickel ne se rencontre que sous forme de sulfures, d'arséniures et de silicates. Les sulfures et les arséniures se trouvent généralement en compagnie des combinaisons correspondantes de fer et de cuivre et, il n'y a pas encore bien longtemps, ils étaient les minerais de nickel les plus importants. Il n'en est plus ainsi aujourd'hui, car on sait combien la garniérite, silicate hydraté de nickel et de magnésium exempt de cobalt, intéresse les métallurgistes s'occupant de l'extraction de ce métal.

Au point de vue de ses propriétés, le nickel est un métal blanc grisâtre ou jaunâtre, à cassure fibreuse. Il est le plus dur des

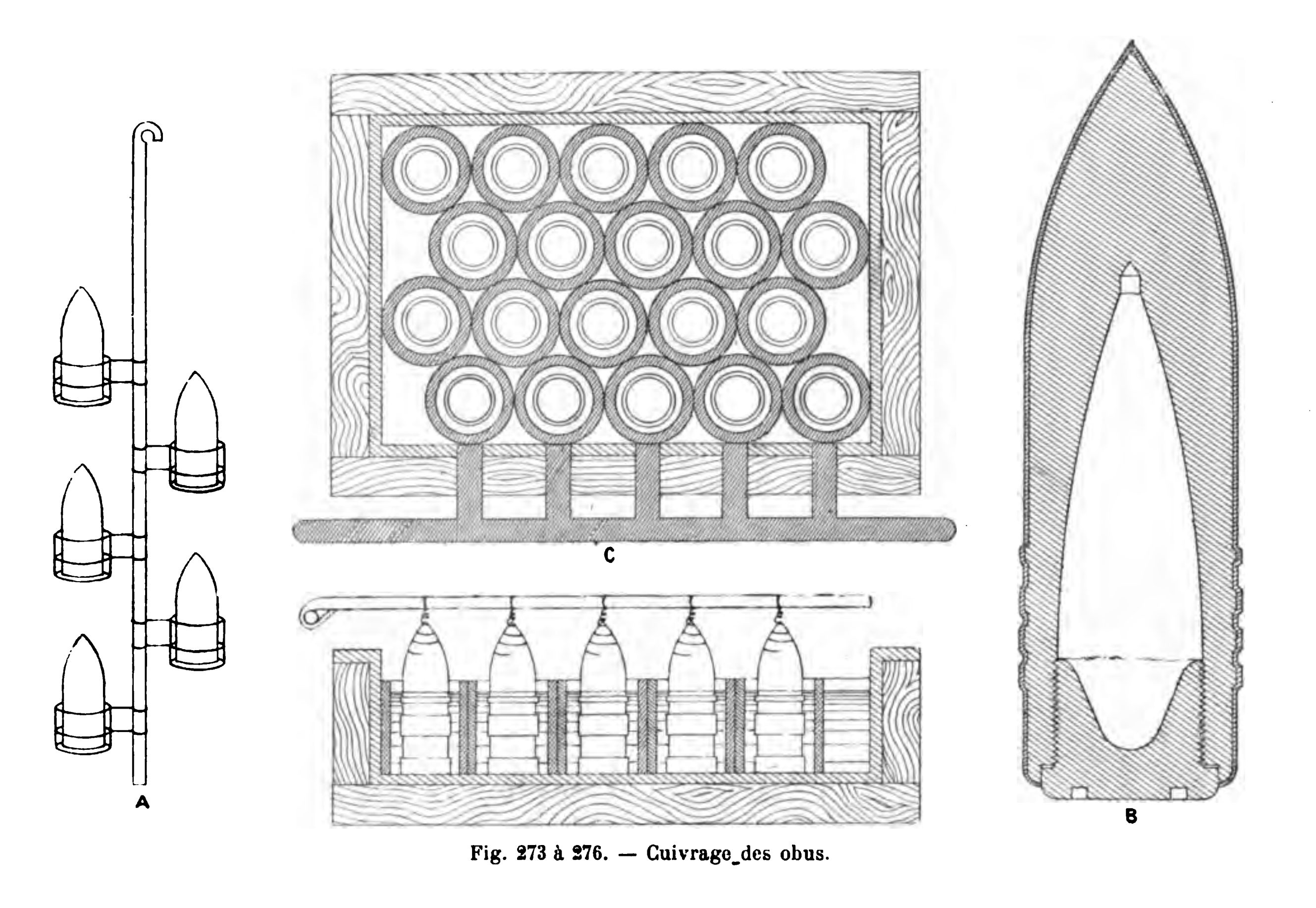


Fig. 273 à 276. — Cuivrage des obus.

métaux usuels après le manganèse et le chrome; sa densité est de 8,27, mais elle peut monter à 8,66 par l'écrouissage. Il est donc d'une assez grande ductilité et il est aussi très malléable. Sa température de fusion est voisine de 1450°. L'air froid n'a pas d'action sur lui, mais il l'oxyde à une température élevée. Sous l'influence de la chaleur, il peut se combiner avec le charbon en donnant de la fonte de nickel. Le chlore, le soufre, l'arsenic se combinent avec lui et il se dissout dans les acides sulfurique et chlorhydrique. Le nickel provenant de la réduction, par l'hydrogène, de l'oxyde de nickel, est pulvérulent, et il s'enflamme lorsqu'on le met au contact de l'air.

Le nickel ajouté à l'acier dans des proportions de 3 à 30 p. 100 donne les aciers au nickel, très employés aujourd'hui dans l'industrie, très durs et malgré cela très élastiques. Ils s'oxydent moins facilement que l'acier à l'air humide et résistent davantage à l'action de l'eau de mer.

Le métal pur est employé aujourd'hui en grandes quantités pour la confection d'ustensiles de cuisine et de table. Le plaqué de nickel que l'on obtient par le soudage des lames de ce métal sur la tôle sert aux mêmes usages. Un grand nombre d'objets usuels et de luxe faits avec des métaux de moindre valeur sont recouverts de nickel par voie galvanique, comme nous le verrons plus loin; son emploi dans l'économie domestique tient principalement à ce que ses sels ne sont pas vénéneux.

Les alliages de nickel sont aussi très nombreux : un des plus importants et des plus connus est le maillechort qui imite l'argent et qui contient 50 parties de cuivre, 25 de zinc et 25 de nickel. Certaines pièces de monnaie et l'alliage appelé « tiers-argent » contiennent également une certaine proportion de nickel.

Les procédés métallurgiques ordinaires pour extraire le nickel des minerais qui le contiennent ne diffèrent pas sensiblement de ceux qui sont en usage dans la métallurgie du cuivre et du fer. Lorsqu'on a affaire à des minerais sulfurés ou arséniés, on fait subir à ces derniers des grillages partiels, suivis de fusions en présence de silice qui élimine la presque totalité du fer à l'état de silicate ; cette série d'opérations ou *concentration* du minerai s'effectue dans un convertisseur analogue au Bessemer ordinaire.

De cette façon, on se trouve en présence de *speiss* ou arséniures, si l'on a traité des minerais arséniés et de *mattes* ou sulfures si l'on a traité des minerais sulfurés.

Pour les minerais oxydés, on opère généralement de la même façon, après les avoir transformés en sulfures par fusion avec de la charrée de soude ou avec un mélange de chaux et de plâtre.

Pour retirer le métal des speiss et des mattes, on leur fait subir un dernier grillage qui chasse tout l'arsenic ou le soufre et qui oxyde les métaux ; ces oxydes sont dissous au moyen d'acide chlorhydrique, puis on précipite successivement de la solution, par une quantité calculée de chaux, le fer et le cobalt après les avoir peroxydés par le chlorure de chaux. Pour éliminer le cuivre, on ajoute à la liqueur limpide une quantité insuffisante de chaux, qui précipite un mélange d'hydrate de cuivre et de nickel. A froid, le précipité d'hydrate de nickel se redissout en déplaçant l'oxyde de cuivre qui restait dans la liqueur. On filtre alors la solution et on la traite ensuite par un excès de chaux destiné à précipiter tout l'hydrate de nickel.

Le nickel métallique est obtenu en traitant un sel de nickel par l'acide oxalique ; on calcine ensuite l'oxalate insoluble qui prend ainsi naissance et il se produit la réaction suivante :

$$C^2O^4Ni = Ni + 2CO^2.$$

Le nickel réduit, chauffé au feu de forge le plus vif dans un creuset en chaux vive, se rassemble en un culot métallique directement utilisable. Nous verrons bientôt comment les procédés les plus récents permettent d'obtenir facilement du nickel pur par une marche différente.

Extraction directe du nickel de ses minerais ou des produits métallurgiques par voie électrochimique. — L'extraction du nickel de ses minerais comprend deux phases principales : l'une qui consiste en une fusion ayant pour but d'obtenir une matte cuivreuse, contenant après grillage et bessemérisation 48 p. 100 environ de cuivre et de 30 à 40 p. 100 de nickel et l'autre, assez complexe, qui a pour but de séparer ces deux métaux.

On a cherché à remplacer les méthodes chimiques ordinaires

relatives à ces deux séries d'opérations par des procédés électrochimiques et de nombreux essais ont été tentés dans ce sens. Jusqu'à présent, l'extraction directe du nickel de ses minerais ne semble pas avoir été l'objet d'une véritable exploitation et seule, la seconde phase de ce traitement, c'est-à-dire la séparation du cuivre et du nickel au moyen du courant électrique a donné de bons résultats, l'isolement des deux métaux s'effectuant par ce procédé d'une façon aisée et non moins rigoureuse. Néanmoins, les recherches qui ont été faites dans le but de l'extraction directe du métal de ses minerais présentant certains points intéressants, il importe que nous ne passions pas sous silence ceux qui paraissent avoir le plus de chance de succès.

1° *Procédé André.* — Le premier procédé qui ait été proposé en vue d'extraire le nickel des produits métallurgiques est dû à André. Dans ce procédé, les mattes de nickel, les speiss ou les combinaisons impures de nickel, de cobalt ou de cuivre sont disposées dans un bain d'acide sulfurique où elles forment la cathode du système : elles sont par conséquent mises en communication avec le pôle positif de la source d'énergie électrique. Les cathodes sont constituées par des plaques de cuivre ou de charbon et sont également suspendues dans le bain électrolytique. Il ne se sépare alors que du cuivre pur, tandis que le nickel entrant en même temps en solution n'est pas isolé tant que le liquide reste acide.

Pour éliminer de celui-ci les dernières traces de cuivre, on utilise, à la fin de l'opération, comme anode, au lieu de la matte ou de l'alliage impurs, une plaque de charbon : de cette façon, le cuivre est, d'après l'inventeur, séparé entièrement par l'action du courant, et on ne se trouve plus qu'en présence d'une solution légèrement acide de sulfate de nickel avec une très petite quantité de fer.

Pour éliminer complètement celui-ci, la solution est mélangée avec un peu d'ammoniaque et on l'évapore dans une chaudière en plomb en la faisant traverser par un courant d'air. Le fer se dépose à l'état d'hydrate floconneux et on l'élimine par décantation ou filtration. Après une concentration suffisante de la liqueur, on voit celle-ci laisser alors déposer le sulfate de nickel pur.

Pour extraire de ce sel le nickel métallique, on rend la liqueur suffisamment ammoniacale afin de permettre au précipité de nickel de se former sur des cathodes en charbon ou en cuivre recouvertes de nickel ou de graphite. Comme anodes, il ne faut pas songer à employer des plaques de charbon ou de platine, car le courant électrique fourni par la machine menacerait d'être bientôt réduit à une faible valeur par suite de la polarisation ; c'est pour cela qu'on se sert de fer ou de zinc qui se dissolvent par le passage du courant. Dans ce cas, on a alors bien soin de séparer les deux électrodes, positive et négative, par une double membrane et aussi de décanter de temps en temps le liquide qui se trouve entre les deux membranes, pour empêcher le mélange de la solution de nickel avec la solution de sulfate de fer ou de zinc qui prend naissance à l'électrode positive.

André indique dans son brevet que les minerais de nickel de la Nouvelle-Calédonie peuvent, en solution sulfurique ou chlorhydrique, être traités de cette façon pour la préparation du nickel pur.

2° *Procédé Farmer.* — Il y a environ quinze ans, Farmer fit breveter en Amérique un appareil destiné à la préparation de

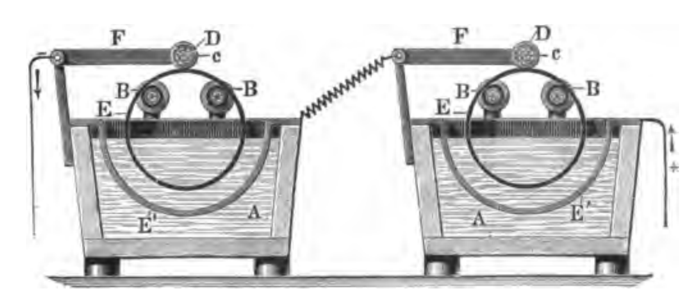


Fig. 277. — Appareil Farmer pour la préparation électrolytique du nickel.

plaques de nickel et dont la figure 277 représente une coupe longitudinale. L'appareil se compose de cuves de précipitation A, ayant la forme de celles qui sont généralement employées dans les opérations d'électrolyse, au-dessus desquelles se trouvent des rouleaux B en bois, en pierre ou en toute autre matière isolante et munis d'un revêtement de canevas ou d'un tissu analogue. Ils

sont placés sur des supports de façon à pouvoir être enlevés de ces derniers par une manœuvre simple et ils servent à communiquer un mouvement de rotation lente à un cylindre en bois E ouvert à ses deux extrémités et rendu conducteur par du laiton ou du cuivre le recouvrant totalement, de telle façon qu'il puisse jouer le rôle de cathode. Les collets *c* adaptés aux rouleaux ont pour but d'empêcher le cylindre de se déplacer latéralement. Quant à l'électrode positive, elle est constituée par une plaque de nickel E′, ayant la forme d'un demi-cylindre. Les bras F qui sont faits de matière conductrice, de cuivre par exemple, sont adaptés à un axe sur lequel ils peuvent se mouvoir et ils soutiennent un rouleau D, fixé en *c* et également conducteur de l'électricité ; ce rouleau D a pour mission de presser le cylindre E sur les rouleaux B. Quant au sens du courant, il est indiqué par les deux flèches représentées sur la figure : il entre dans l'appareil au moyen des bras F, arrive par le rouleau conducteur D au cylindre E, traverse ensuite l'électrolyte et sort finalement de l'appareil par le demi-cylindre conducteur E′.

Pour effectuer l'électrolyse, on remplit la cuve jusqu'à une hauteur à peu près égale à celle indiquée sur la figure avec une solution de nickel, de préférence avec du sulfate et de l'azotate double de nickel et d'ammonium. Le cylindre E étant mis en mouvement de rotation avec une vitesse moyenne de un tour à la minute à l'aide des rouleaux B dont un est muni d'une petite poulie motrice, il est facile de faire passer, au moyen de cet appareil, le nickel d'une forme à une autre et de combiner le raffinage du métal avec la confection de pièces moulées, telles que, par exemple, des tuyaux et des plaques ; mais on sait que les métaux qui rendent le nickel impur brut ne sont pas faciles à éliminer par la méthode électrolytique si le nickel doit en même temps être obtenu à l'état métallique, presque toutes les impuretés métalliques venant se précipiter en même temps que le nickel.

Borchers estime que l'emploi de cet appareil ne permettrait pas, en tout cas, d'obtenir ce métal à un prix suffisamment bas pour se substituer aux méthodes anciennes et pour rivaliser avec celles que l'on a plus récemment imaginées pour l'obtention du nickel à l'aide de ses sels.

3° *Procédé Stahl.* — Le procédé indiqué par Stahl pour l'extraction du cuivre brut nickelifère se rapproche de celui d'André. Afin d'éliminer le fer et l'arsenic, on soumet la matte cuivro-nickelifère à une fonte oxydante, sous la sole basique d'un four à réverbère, jusqu'à ce que le nickel commence à se transformer en scories; puis on le coule et on en forme des plaques devant ensuite servir d'anodes.

Pour effectuer la séparation des deux métaux, on soumet les anodes à l'électrolyse, en employant comme bain électrolytique de l'acide sulfurique et comme cathodes des plaques de cuivre. La densité du courant est réglée de telle façon qu'il ne puisse se déposer à la cathode que le cuivre dissous par l'électrolyte. Pendant ce temps, le nickel, le fer et les petites portions d'arsenic contenues dans le métal anodique sont absorbés par l'électrolyte et y restent, tandis que l'argent, le plomb, l'acide antimonique, l'oxyde d'antimoine, l'acide arsénique, le sulfure de cuivre, se rassemblent au fond du bain. A la fin de l'opération, on élimine les dernières traces de cuivre dissous dans l'électrolyte, en remplaçant l'anode en cuivre par une anode en charbon, comme cela a été indiqué pour le procédé André ; on a de même bien soin de remplacer les anciennes cathodes par de nouvelles, afin que le cuivre ainsi précipité ne soit pas mélangé avec celui qui s'est déposé précédemment, sa pureté étant très altérée par l'arsenic qui se précipite en même temps que lui.

Pour isoler le nickel, on ajoute à la solution contenant ce métal et du fer, une quantité de chlorure de chaux suffisante pour transformer le sulfate ferreux en sulfate ferrique et l'on chauffe suffisamment afin que cette opération s'effectue le plus complètement possible. Puis on additionne le liquide acide d'un peu de sel de soude en excès, afin de le neutraliser entièrement, et l'on chauffe à nouveau jusqu'à ce que tout le fer se soit précipité sous forme de sulfate basique de peroxyde de fer. Le précipité, étant séparé du liquide au moyen de filtres-presses, on agit sur la solution restée limpide pour la transformer en sulfate de nickel, protoxyde de nickel ou même nickel métallique. La liqueur est rendue ammoniacale et l'on emploie comme anode un charbon dense et comme cathode une lame de nickel ou une lame de cuivre recouverte de graphite.

Si au lieu de chercher à précipiter le métal, comme dans ce cas, on veut préparer du protoxyde de nickel, on précipite le cuivre à l'état métallique (en supposant que l'on parte d'alliages de cuivre et de nickel) tandis que le nickel entre en dissolution dans le liquide électrolytique. Le protoxyde est alors obtenu d'après les méthodes suivies dans l'extraction du nickel par la voie humide ordinaire.

4° *Procédé Hœpfner.* — Le procédé indiqué par Hœpfner pour l'extraction électrolytique du nickel des mattes qui contiennent une certaine quantité de ce métal, consiste à préparer d'abord une solution neutre et purifiée de nickel, puis à acidifier celle-ci avec un acide faible mauvais conducteur de l'électricité, tel par exemple que l'acide citrique ou l'acide phosphorique. L'électrolyse s'effectue ensuite au moyen d'anodes insolubles. Celles-ci plongent dans des cellules qui sont remplies de solutions de chlorures de métaux plus électro-positifs. Les cathodes sont constituées par des disques métalliques placés verticalement et auxquels on imprime un mouvement rotatoire ou oscillatoire. De cette façon, l'opération s'opère plus régulièrement et plus uniformément et l'on empêche l'adhérence des masses spongieuses au moyen de brosses ou de frotteurs mobiles ; on agite de même à tout instant l'électrolyte au moyen de pompes.

Si au lieu d'anodes insolubles, on désire employer des anodes complètement ou partiellement solubles, on ne peut se servir que de métaux plus électro-positifs que le nickel, tels que le zinc par exemple, et qui, naturellement, ne sont pas précipités avec le nickel.

5° *Procédé de la Société Basse et Selve.* — Le procédé proposé par cette Société a pour but de séparer le nickel d'avec le fer, le cobalt et le zinc en opérant sur une solution contenant les sels de ces métaux. Pour cela, on ajoute d'abord aux solutions neutres ou faiblement acides de ces métaux des combinaisons organiques telles que les acides tartrique et citrique, la glycérine ou la dextrine, qui empêchent la précipitation par les alcalis du protoxyde de nickel, du protoxyde et du peroxyde de fer, ainsi que de l'oxyde de zinc. On rend ensuite les solutions suffisamment alcalines à l'aide d'une lessive de soude ou de potasse, puis on les soumet à

l'électrolyse avec une densité de courant variant de 0,3 à 1 ampère par décimètre carré. De cette façon, le fer, le cobalt et le zinc sont séparés à la cathode, tandis que le nickel reste complètement en solution ou se sépare partiellement à l'état de protoxyde, selon la concentration de la dissolution alcaline. Le protoxyde se produit principalement lorsque le courant électrique agit pendant longtemps.

Lorsque la solution est ainsi dépouillée de ces métaux et ne contient plus par conséquent que du nickel, on l'additionne d'une quantité de carbonate d'ammoniaque suffisante pour que tout l'alcali resté libre soit transformé en carbonate; on effectue une nouvelle opération électrolytique et l'on arrive, de cette façon, à précipiter le nickel à la cathode sous forme d'un métal ayant l'aspect ordinaire du nickel pur et une teinte brillante.

6° *Procédé Titus Ulke ou de la « Canadian Copper Campany »*. — Le Canada fournit, ainsi que nous l'avons déjà mentionné, presque la moitié du nickel du monde entier, et ce sont presque uniquement les mines et usines de la Canadian Copper Company qui suffisent à cette importante consommation et production.

Le minerai exploité consiste en un mélange de pyrrothine (pyrite magnétique) et de chalcopyrite (sulfure double de cuivre et de fer), empâtées dans une diorite. La teneur moyenne du minerai est de 2,5 p. 100 de nickel et 2,5 à 3 p. 100 de cuivre.

Une fois extrait de la mine, le minerai est concassé, grillé en tas à ciel ouvert, puis transformé en matte de fusion contenant environ 18,5 p. 100 de cuivre et de 10 à 15 p. 100 de nickel, le reste étant formé presque exclusivement de soufre et de fer. Mais, depuis peu, la même Compagnie a construit à Cleveland-Ohio (États-Unis) une usine pour le traitement direct des mattes Bessemer par l'application du procédé Titus Ulke.

Ces mattes offrent, en moyenne, la composition suivante, en ne tenant compte que des éléments ordinaires, les métaux précieux en étant isolés par un traitement spécial :

Nickel.	40,0	p. 100.
Cuivre.	43,4	—
Fer	0,3	—
Soufre.	13,8	—

L'argent y est contenu à raison de 217 grammes par tonne, l'or à raison de 2 à 6 grammes et le platine à raison de 15 grammes ; il convient donc de ne pas négliger ces métaux rares, si faible soit le rendement.

Les anodes sont constituées par la matte fondue et coulée en plaques et les cathodes par des lames de cuivre. Les cuves à électrolyse sont munies d'un dispositif spécial permettant d'injecter de l'air comprimé dans l'appareil à certaines phases de l'opération électrolytique. L'électrolyte est constitué par la dissolution d'une certaine quantité de matte granulée dans de l'acide sulfurique étendu à 8 p. 100 environ d'acide pur. Mais on peut augmenter ce pourcentage dès le début de l'électrolyse afin d'éviter des additions trop fréquentes d'acide pendant le cours de l'opération. On ajoute enfin 0,5 p. 100 de sulfate d'ammonium pour empêcher la précipitation de l'arsenic et aussi une petite quantité d'acide chlorhydrique pour retenir l'argent dans les boues qui se déposent au fond du vase pendant l'électrolyse.

Le cuivre et le nickel entrent en dissolution : le premier se dépose seul à l'électrode négative tandis que le nickel reste dissous ; les métaux précieux, c'est-à-dire l'or, le platine et l'argent se rassemblent au fond de l'électrolyseur avec les impuretés et les débris d'anodes. L'opération comprend en réalité trois phases principales : la première consiste à précipiter électrolytiquement le cuivre, la seconde à précipiter électrolytiquement le nickel, et la troisième à effectuer le traitement des boues résiduelles afin de récupérer les métaux précieux qu'elles ont entraînés.

La première phase de l'opération s'effectue d'une façon très régulière jusqu'au moment où la proportion de cuivre en solution devient faible par rapport à celle du nickel. La solution épuisée est siphonnée et on la débarrasse des traces de cuivre à l'aide d'une petite quantité de sulfure de sodium ou encore en la filtrant sur une couche de sulfure de nickel. La solution, qui ne contient plus alors de cuivre, renferme cependant, outre du sulfate de nickel, une faible quantité de fer provenant de l'anode ; on peut éliminer ce dernier en ajoutant à la solution préalablement neutralisée une quantité équivalente d'oxyde de nickel fraîchement précipité ; après la filtration de l'oxyde de fer, le

liquide ne renferme plus que du sulfate de nickel très pur.

La précipitation électrolytique du nickel, qui est la seconde phase de l'opération, exige qu'on soit en présence d'une solution neutre ou légèrement ammoniacale. Comme anodes, on peut se servir de corps inertes, tels que le plomb ou le charbon, mais l'emploi d'anodes insolubles est toujours un inconvénient, car il demande un voltage élevé, permettant de vaincre la force contre-électromotrice de polarisation. Il est plus avantageux de se servir d'anodes solubles, telles que celles constituées par des plaques de nickel contenant 95 p. 100 de ce métal et seulement 0,5 p. 100 de cuivre. La cathode est formée d'une plaque de nickel pur. La dépense d'énergie nécessaire à cette précipitation est de 2,33 chevaux-heure par kilogramme de nickel préparé électrolytiquement. Un bain neutre et des anodes solubles entraînant l'alcalinité croissante du bain au fur et à mesure que l'opération s'avance, on a soin de neutraliser celui-ci au moyen d'acide sulfurique. Il est évident que dans le cas d'anodes insolubles, c'est le contraire qui a lieu : on arrive à conserver au liquide électrolytique sa neutralité en alternant les anodes insolubles constituées par du charbon avec des anodes solubles constituées par du nickel brut.

La troisième phase de l'opération, qui concerne le traitement des boues résiduelles pour l'obtention des métaux précieux, consiste à séparer d'abord ces boues des débris d'anodes par un simple tamisage, puis à les traiter à chaud par l'acide sulfurique étendu afin d'en dissoudre les impuretés. Le résidu soluble est lavé et séché, après filtration, puis on le fond et on le coule en barres. L'argent en est extrait électrolytiquement par le procédé Mœbius (étudié dans ce même ouvrage au paragraphe relatif à ce métal). puis le squelette de l'anode est dissous dans l'eau régale. La solution, débarrassée par filtration de la petite quantité de chlorure d'argent qu'elle renferme, est précipitée par le sulfate ferreux. La séparation de l'or étant effectuée par le filtre, on précipite le platine au moyen d'une solution de chlorure d'ammonium.

Raffinage électrolytique du nickel. — La précipitation du nickel de ses dissolutions dans le but d'obtenir des plaques homogènes de ce métal se heurte pratiquement à de grandes difficultés et ce n'est que

depuis très peu de temps qu'on a pu arriver à préparer des plaques épaisses de nickel. Ce métal, qui se dépose en effet si aisément en couches minces, s'exfolie dès que l'épaisseur de la couche déposée dépasse plusieurs millimètres. Les recherches de Johnson ont heureusement apporté un éclaircissement à la question. Il a été reconnu que cette tendance du nickel à l'exfoliation était due à la formation, à la cathode, d'un alliage de nickel et d'hydrogène, d'où il résulte qu'en faisant disparaître de la solution électrolytique les gaz occlus, en opérant par exemple dans le vide, on arriverait facilement à faire disparaître cet inconvénient.

Pour obtenir des précipitations de nickel, il faut également avoir recours à des tensions élevées, auxquelles sont aussi précipitées la plupart des autres métaux. Quant aux densités de courant nécessaires pour obtenir des précipités compacts, elles varient, suivant la nature du bain, entre 40 et 90 ampères par mètre carré, la tension étant comprise entre 3 et 6 volts. L'emploi de crésolsulfonates et d'anodes insolubles demande, suivant l'estimation de Borchers, 60 ampères environ par mètre carré pour 2 ou 2,5 volts ; le nickel précipité dans ces conditions est malheureusement cassant, d'un vilain aspect et son épaisseur n'est que de 0,3 à 0,4 mm.

Les recherches de Brand sur cette question ont montré que la précipitation du nickel d'une solution ammoniacale saturée de sulfate de nickel, avec emploi d'électrodes positives en charbon, exige 2,4 volts, avec une densité de courant de 30 ampères par mètre carré. Si l'on remplace les anodes de charbon par des anodes en fer, la même tension est nécessaire et un courant de 1 ampère sépare environ par heure une quantité de nickel égale à 1,093 gr. Un kilogramme de métal déposé sur la cathode dans le même temps demande donc 915 ampères environ. L'énergie nécessaire à cette opération est ainsi de 3 chevaux-vapeur ; si l'on admet une perte de 25 p. 100 résultant de la transformation du travail mécanique en énergie électrique et en chaleur, la quantité d'énergie nécessaire est de 4,48 chevaux-vapeur. L'hypothèse d'une consommation de 2 kilogrammes de charbon par cheval et par heure entraîne une dépense de 9 kilogrammes de

combustible par kilogramme de nickel obtenu au moyen de la précipitation de ce métal au sein de ses sels.

Une grande difficulté que l'on est également obligé de vaincre dans l'affinage électrolytique du nickel résulte de ce que l'électrode positive s'attaque très irrégulièrement pendant l'électrolyse et se casse dans le bain, de sorte que l'on est obligé de refondre près de la moitié de la masse traitée. Pour diminuer cet inconvénient, il y a donc avantage à n'employer que des anodes en métal déjà suffisamment pur.

Les solutions desquelles le nickel peut être précipité doivent être alcalines. Bœttger recommande comme électrolyte le sulfate de protoxyde de nickel et d'ammonium. Dans toute une série d'expériences, il a même déterminé les conditions dans lesquelles le nickel peut être séparé sous forme de métal blanc et brillant, propre aux différents usages auxquels on le destine. L'emploi de cet électrolyte permet, d'après lui, de recouvrir les métaux d'un dépôt bien adhérent, mais il est toujours impossible de précipiter le métal en couches épaisses.

Procédé de la « Orford Copper Company » pour l'obtention du nickel électrolytique. — Parmi les usines s'occupant actuellement du raffinage électrolytique du nickel, nous pouvons citer la « Balbach Smelting and Refining C° » de Newark, dans le New-Jersey, qui produit journellement une demi-tonne environ de nickel, et la « Orford Copper C° », située dans la même province et produisant à peu près la même quantité de nickel. Les renseignements que nous possédons sur les méthodes de fabrication de cette dernière étant assez précis, nous allons en dire quelques mots.

Depuis quelques années, cette Société livre au commerce un excellent nickel d'électrolyse, très malléable et très tenace et qui, au point de vue de la pureté même, ne laisse rien à désirer comme métal destiné aux usages techniques. Les anodes employées dans les cuves servant à l'opération électrolytique sont à oreilles : elles mesurent 60 centimètres de largeur, 85 centimètres de hauteur et 2 millimètres d'épaisseur. Les cathodes, qui ont la même surface, sont simplement recourbées à leur partie supérieure pour être suspendues à des traverses métalliques servant à amener le

courant dans l'appareil. L'électrolyte employé est un bain de cyanure double, obtenu en ajoutant un excès de cyanure alcalin à un sel de nickel. Le tableau ci-dessous renseignera du reste complètement le lecteur sur les valeurs des produits obtenus par les deux usines :

ÉLÉMENTS DE L'ANALYSE	ANODES ORFORD	ANODES BALBACH	CATHODES BALBACH
	p. 100.	p. 100.	p. 100.
Nickel	95,50	95,50	99,60
Cuivre	0,40	0,55	0,15
Fer.	0,75	0,75	0,10
Silicium	0,25	0,25	»
Soufre	3,00	3,00	0,02
Carbone	0,45	0,45	»
Platine	15 gr. par t.	0,00	0,00

On a pu même obtenir des échantillons de nickel électrolytique ayant jusqu'à 1 centimètre d'épaisseur. Borchers en cite un qui lui a été envoyé et qui consistait en une plaque carrée de 75 centimètres de côté et de 10 millimètres environ d'épaisseur; sa surface était parsemée de protubérances et le métal était doué d'une ténacité extraordinaire. En le coupant, il se séparait en majeure partie de la lame cathode se trouvant à l'intérieur, mais les plaques de nickel restant après cette séparation avaient encore 5 millimètres d'épaisseur et leur homogénéité était parfaite : elles contenaient 98,07 p. 100 de nickel, 0,02 p. 100 de cuivre et 1,31 p. 100 de fer et ne s'exfoliaient que difficilement.

Procédé Bischoff et Thiemann pour la préparation du nickel pur. — Au cours de ses recherches sur la détermination du poids atomique du nickel, Winkler a utilisé le métal préparé par Bischoff et Thiemann à l'aide d'une dissolution de sulfate de nickel très pur contenant 32,84 gr. de métal par litre. L'électrolyte comprenait 200 centimètres cubes de solution de sulfate de nickel, 30 grammes de sulfate d'ammonium, 50 grammes d'ammoniaque à 0,905 de densité et 250 centimètres cubes d'eau. Le métal obtenu dans ces conditions est blanc et brillant et les taches d'oxyde y font

complètement défaut. Pour être sûr d'être bien en présence de nickel pur, il est bon de chauffer encore le métal dans un courant d'hydrogène pur et sec. Mais cette opération est presque inutile, car au cours des préparations de Bischoff et Thiemann, le poids du métal n'éprouva pas le moindre changement, ce qui prouve nettement que le procédé électrolytique employé avait déjà fourni du nickel doué d'une grande pureté.

Méthode de Leverrier pour le traitement électrolytique des sels de nickel. — M. Leverrier a imaginé un procédé qui permet d'extraire du nickel pur de ses sels par voie électrolytique au moyen d'un bain neutre oxydant et qui donne d'assez bons résultats. Si l'on emploie, par exemple, comme électrolyte, une dissolution à 10 p. 100 d'un sel double tel que le chlorure double de nickel et d'ammonium, additionné d'environ 5 p. 100 de chlorure de sodium, il faut ajouter au bain, de temps en temps, quelques traces d'un hypochlorite alcalin ou alcalino-terreux qui transformera l'oxyde ferreux en oxyde ferrique. Ce dernier est moins soluble que l'oxyde ferreux dont la présence, surtout si le bain est acide, détermine un dépôt de fer à la cathode. L'addition d'hypochlorite ou de tout autre oxydant a pour résultat de produire la transformation totale du fer en oxyde Fe^2O^3. On peut encore produire cette oxydation par l'action d'un courant d'air barbotant dans le liquide ou en faisant usage de chlorure de chaux qui la provoque infailliblement.

Le moyen de s'assurer si le degré d'oxydation nécessaire est atteint est très simple : il consiste à rendre la solution acide et à y ajouter quelques gouttes de permanganate de potassium. S'il y a décoloration de ce dernier, c'est qu'il reste encore de l'oxyde ferreux ; au contraire, un excès d'hypochlorite transforme le nickel en oxyde Ni^2O^3 et le fer donne un précipité noir au lieu d'un précipité jaune.

Le contrôle des diverses manipulations est donc d'une grande simplicité et l'obtention d'une solution neutre ou faiblement basique constitue la supériorité de ce procédé sur ceux employés généralement pour l'extraction électrolytique du nickel de ses sels.

Lorsqu'on emploie comme électrolyte le sulfate double de nickel et d'ammonium, il convient d'effectuer l'oxydation avec un sel ne donnant pas de sulfate insoluble, tel par exemple que l'hypochlorite de sodium; une liqueur trop basique ou trop acide peut facilement être corrigée par l'addition d'un acide dans le premier cas, et d'ammoniaque ou de soude dans le second. On n'obtient de bons résultats que si l'on a soin d'agiter sans cesse le bain et de le soutirer de temps en temps pour le filtrer. L'énergie électrique nécessaire est de 100 ampères environ d'intensité par mètre carré de cathode sous une différence de potentiel de 2 volts; une intensité exagérée a pour résultat de précipiter le métal sous forme de peroxyde.

Ce procédé s'applique principalement à la séparation du nickel d'avec le fer; s'il y a du cuivre, celui-ci se dépose à la cathode en même temps que le nickel. Pour effectuer la séparation de ces deux derniers métaux, on suit la même marche, en ayant soin d'augmenter seulement un peu l'intensité du courant et d'ajouter un peu d'hypochlorite à la solution. Le cuivre se porte sur la cathode, tandis que le nickel et le fer se déposent à l'état d'oxyde. Lorsque les minerais renferment du soufre, rien n'est changé au procédé. Cependant une trop forte proportion de ce métalloïde aurait pour résultat de diminuer considérablement la conductibilité de la dissolution. Dans ce cas, il faut avoir soin de désulfurer les produits avant de les utiliser.

Procédé Kugel pour l'obtention électrolytique des plaques épaisses de nickel ductile. — Le procédé Kugel pour l'obtention de plaques épaisses de nickel consiste à prendre un bain électrolytique maintenu acide par une proportion convenable d'un acide minéral énergique et additionné d'une solution très concentrée d'un sel d'un métal léger, l'acide et le sel ajoutés n'étant pas décomposables par le courant dans les conditions de l'électrolyse; le sulfate de nickel et le sulfate de magnésium sont indiqués dans le brevet comme constituants du bain. On peut ainsi obtenir des plaques de nickel ou des alliages de ce métal avec toutes les épaisseurs désirées et ayant les mêmes qualités physiques que les plaques laminées.

Le procédé du même inventeur pour la production électrolytique du nickel ductile consiste à utiliser une solution d'un sel de nickel, additionnée d'un acide minéral, dont la composition chimique n'est pas altérée par le courant. Cette addition d'acide se pratique déjà depuis longtemps, mais généralement, elle rend inutilisable le bain de nickel, étant donné qu'elle détermine l'exfoliation immédiate du métal.

Dans le procédé Kugel, on chauffe l'électrolyte avant d'ajouter l'acide et on le maintient à une température supérieure à 30°; cette modification a pour résultat de fournir un précipité métallique doué d'une grande ductilité, d'une parfaite flexibilité et en même temps très compact. Sa structure est homogène et l'on peut faire varier à volonté l'épaisseur du dépôt métallique sans nuire à la régularité de l'opération.

Séparation électrolytique du nickel d'avec le fer et le zinc. — La séparation complète du nickel d'avec de grandes quantités de fer présente des difficultés assez notables, et la principale tient à ce que le composé ferrique (hydrate, acétate basique) entraîne toujours une proportion considérable des métaux en présence, tels que le nickel lui-même, le cobalt, le manganèse et le cuivre. Pour obtenir une séparation rigoureuse, on est dès lors obligé de multiplier les précipitations qui, en outre du temps qu'elles demandent, conduisent à des volumes de liquide tout à fait incommodes.

Les aciers au nickel étant très employés depuis quelques années, grâce à leurs propriétés spéciales, ils occupent dans l'industrie une place importante; il est donc intéressant de trouver un moyen pratique d'effectuer la séparation des deux métaux alliés, soit pour connaître la quantité en poids de chacun, contenue dans l'alliage, soit dans le but d'en extraire le nickel.

On doit à M. Ducru une méthode électrolytique permettant d'arriver à ce résultat et qui est basée sur la remarque suivante : si l'on précipite par l'ammoniaque en excès une solution ferrique contenant du nickel, une partie de ce métal reste en dissolution, comme nous l'avons vu, tandis qu'une proportion notable est entraînée par l'hydrate ferrique. Toutefois, si l'on soumet à l'élec-

trolyse la liqueur ammoniacale tenant en suspension le précipité, il est facile d'obtenir sur l'électrode négative le dépôt intégral du nickel. La séparation n'est pas rigoureuse dans tout le sens du mot, car presque toujours une très faible quantité de fer est entraînée sur la cathode, mais, en opérant dans des conditions convenables, cette quantité de fer déposée est à peu près constante : elle est, en moyenne, de 1/200 de la quantité totale de fer contenue dans la liqueur, ce qui est presque négligeable. Mais dans les recherches qui demandent une grande précision, il est cependant nécessaire d'effectuer la correction en poids du métal déposé, ce qui se fait très facilement par dissolution dans l'acide chlorhydrique et, après peroxydation, par précipitation par l'ammoniaque.

L'usage d'une solution nitrique qui, dans des conditions analogues, permet de séparer le cuivre du fer, présente ici certains inconvénients; il en est de même de l'acide chlorhydrique. Mais on obtient au contraire de bons résultats en opérant sur la solution sulfurique additionnée de sulfate d'ammoniaque.

M. Ducru conseille d'opérer de la façon suivante : la solution contenant le nickel et le fer, additionnée, si cela est nécessaire d'un excès d'acide sulfurique, est évaporée à sec; on effectue un second traitement par une quantité d'eau aussi faible que possible, on ajoute du sulfate d'ammoniaque et l'on chauffe jusqu'à ce qu'on soit en présence d'une liqueur limpide. Cette liqueur est alors versée en agitant dans un creuset dans lequel on a placé un volume d'ammoniaque concentrée déterminé d'avance. Ceci étant préparé, on procède à l'électrolyse et, dans ces conditions, le nickel se dépose complètement sur la cathode. Nous verrons plus loin que cette méthode de séparation peut s'appliquer au dosage du nickel dans les aciers.

D'après M. Hollard, la séparation du nickel et du zinc n'a pu être effectuée jusqu'ici ni en solution de sulfate avec excès d'ammoniaque, ni en solution de cyanure de potassium, si faibles soient les différences de potentiel employées, et cela à cause des tensions de polarisation très rapprochées du nickel et du zinc. Dans le premier cas, le nickel entraîne du zinc et, dans le second cas, c'est-à-dire en solution de cyanure où l'ordre des tensions est inverse, on

se trouve en présence de sels complexes et le zinc entraîne le nickel.

M. Hollard a pu cependant effectuer cette séparation en supprimant le dégagement gazeux aux électrodes ou en employant une anode soluble qui évite le dégagement d'oxygène à l'anode; on peut de même arriver à un bon résultat en faisant passer le zinc à l'état de nitrite complexe.

La première méthode consiste à ajouter au bain une solution saturée d'acide sulfureux qui s'oxyde aux dépens de l'oxygène de l'anode et qui empêche celui-ci de se dégager : on ajoute également du sulfate de magnésie qui, en donnant avec l'ammoniaque un sel complexe, empêche la presque totalité de l'hydrogène de se dégager sur la cathode. Le nickel et le zinc, à l'état de sulfates, sont additionnés d'ammoniaque à 22° B., puis d'acide sulfurique jusqu'à neutralité, de sulfate de magnésie, d'une solution saturée d'acide sulfureux et enfin d'une nouvelle quantité d'ammoniaque en excès. La solution est étendue avec de l'eau et on effectue l'électrolyse à la température de 90° environ. Il importe cependant de ne jamais laisser la température tomber au-dessous de cette valeur. La disparition du nickel est indiquée au moyen de sulfhydrate d'ammoniaque qui se colore en noir par la présence de ce métal. Une fois le nickel déposé, il ne faut pas trop prolonger le passage du courant, car l'oxydation du sulfite d'ammonium pourrait entraîner aussi la précipitation du zinc sur la cathode.

La seconde méthode consiste à supprimer l'oxygène à l'anode par l'emploi d'une anode soluble.

La troisième méthode consiste à faire passer le mélange de nickel et de zinc à l'état de nitrite double d'ammoniaque ; de cette façon, le zinc passe seul à l'état de sel complexe, c'est-à-dire que même par des différences de potentiel élevées, ce métal ne s'électrolyse pas. M. Hollard donne à ce sel complexe la formule chimique suivante :

$$\left[(AzO^2)^4Zn\right]\ (AzH^4)^2,$$

qu'il considère comme un nitrite complexe de zinc et d'ammonium, capable de se dissocier en ions $(AzH^4)^2$ et en ions $(AzO^2)^4Zn$.

Le procédé consiste pratiquement à additionner le nickel et le zinc,

à l'état de sulfates, de sulfate de magnésie, d'ammoniaque à 22°B. et d'acide sulfurique étendu jusqu'à ce que le bain devienne acide, de nitrate d'ammoniaque, enfin d'un excès d'une solution saturée d'anhydride sulfureux. On fait bouillir la solution jusqu'à ce que l'odeur du gaz sulfureux ait disparu, on étend d'eau et l'on ajoute une quantité d'ammoniaque dosée d'avance.

L'électrolyse s'effectue à la température de 85° environ ; le métal se dépose complètement au bout de quelques heures et le lavage se fait comme dans la première méthode. Les dernières portions de métal sont toujours plus longues à se déposer à cause du dégagement simultané de l'hydrogène sur l'électrode négative.

Dépôts électrolytiques de nickel. — Les différents procédés qui ont été imaginés depuis longtemps pour déposer une couche de nickel sur un métal de moindre valeur ou mieux encore sur un objet non métallique et qui constituent l'industrie de nickelage n'ont pas cessé de subir des modifications et des perfectionnements au fur et à mesure que la science chimique progressait, mais c'est surtout dans ces dernières années que, grâce à l'électrolyse bien étudiée de solutions convenablement préparées qu'on a pu arriver à obtenir des résultats satisfaisants.

L'industrie du nickelage par voie galvanique a pour point de départ les recherches de Bœttger, effectuées en 1846, qui furent ensuite rendues pratiques grâce aux travaux de nombre de ses successeurs parmi lesquels nous signalerons Adams, Jacobi, Remington, Gaiffe, Perille et Roseleur, Elmore, Pfanhauser, etc...

Lorsqu'on étudie ces différents procédés, on est tout d'abord surpris de la complexité des premières formules proposées, étant donnée l'apparente similitude qui existe entre cette opération et celle du cuivrage, mais il ne faut pas un long effort d'esprit pour saisir quelles sont les causes qui font naître entre les différentes méthodes employées une différence marquée.

Dans le bain de sulfate de cuivre, la présence d'une proportion assez forte d'acide sulfurique libre, soit de 5 à 10 p. 100 par exemple, est sans inconvénient par rapport à la quantité de cuivre déposée par ampère-heure. Il n'en est pas de même dans un bain de nickel, car la moindre trace de cet acide libre détruit le rapport

existant, d'après la loi de Faraday, entre ces deux facteurs. A mesure que l'acidité augmente, la densité du courant étant invariable, tout se passe comme si l'équivalent électrochimique du métal décroissait en même temps. On conçoit donc, cette constatation étant faite, qu'il était tout naturel de se servir, pour le nickelage, de solutions neutres de sulfate de nickel pur ou ammoniacal avec une anode soluble en nickel. Mais alors, il y a lieu de considérer l'abondant dégagement gazeux à cette anode indiquant par suite son attaque incomplète, d'autant plus que ce dégagement de gaz est bientôt suivi de productions croissantes d'hydrogène à l'électrode négative ; le nickel déposé se détache alors en se roulant sur lui-même comme le font les copeaux de bois, tandis que l'électrolyte s'acidifie de plus en plus.

Un moyen pratique de corriger cet inconvénient consiste à neutraliser l'acide au fur et à mesure de sa mise en liberté, en employant de l'hydrate ou du carbonate de nickel, ou encore de l'ammoniaque ; mais on doit reconnaître que cet assujettissement est incompatible avec une bonne marche industrielle. L'idée se présenta alors d'introduire du sel marin dans l'électrolyte : aussitôt les dégagements gazeux qui se produisaient aux électrodes et l'acidité allèrent sans cesse en décroissant jusqu'à devenir nuls, le courant passa plus facilement par suite de la réduction de la force contre-électromotrice de polarisation due aux dégagements gazeux antérieurs et la quantité de métal déposée redevint conforme à la loi de Faraday.

En réalité, l'introduction d'un chlorure alcalin quelconque, voire même de chlorure de nickel, dans la dissolution électrolytique, entraîne une surdissolution de l'anode et celle-ci perd plus en poids que la cathode ne gagne et l'on peut constater une réaction basique de l'électrolyte à l'aide du papier de tournesol. Il se produit alors un trouble qui augmente sans cesse et, à la longue, il se dépose une boue jaune verdâtre qui possède tous les caractères d'un oxyde de nickel, probablement hydraté.

C'est du reste un fait bien connu des praticiens qu'il est impossible de déposer à nouveau du nickel sur une surface préalablement nickelée, sans enlever complètement cette première couche ; beaucoup de traités de galvanoplastie ont même ajouté que le

nickel ne peut être nickelé parce que le dépôt ne serait pas adhérent.

La véritable explication du phénomène est celle-ci : la plaque de nickel qui doit recevoir une nouvelle couche de même métal est, au moment de l'opération, à l'état passif par suite de la formation d'une couche très mince d'oxyde métallique à sa surface, tandis que le nickel actif qui doit se déposer sur la plaque con-

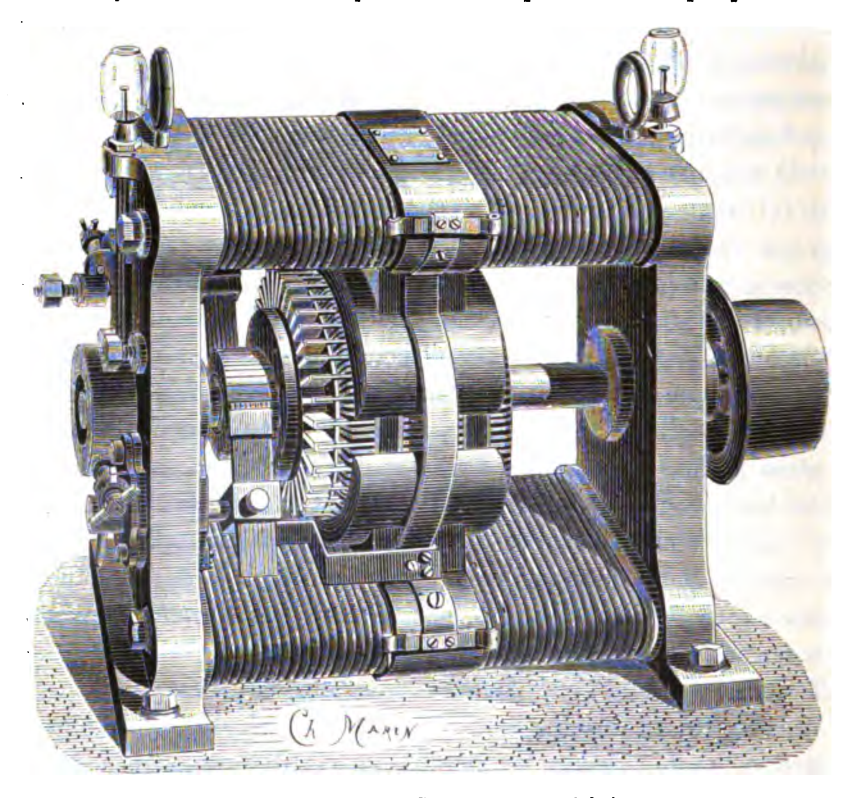


Fig. 278. — Dynamo Gramme pour nickelage.

tient de l'hydrogène et ne peut adhérer par conséquent sur le nickel passif.

M. Snowden a cependant indiqué une méthode qui permet de vaincre cette double difficulté. Elle consiste à polariser la surface de nickel à nickeler en l'employant comme cathode pendant quelques minutes, puis à la replacer rapidement dans le bain d'électrolyse. De cette façon, on arrive à obtenir très facilement un magnifique dépôt bien adhérent.

La solution employée dans le bain dépolarisant consiste en une solution d'acide chlorhydrique à 11 p. 100 environ d'acide ; on fait passer dans le liquide un courant de 8 ampères par décimètre carré pendant quatre minutes, puis l'électrode est rapidement lavée dans l'eau et placée dans un bain contenant 80 grammes de sulfate double de nickel et d'ammonium par litre. Le dépôt s'effectue alors dans les conditions ordinaires avec une densité de 2 ampères par décimètre carré sous 3,8 volts environ. Pendant l'opération, la température du bain doit être maintenue à 18°.

La figure 278 représente une dynamo servant aux opérations électrolytiques de nickelage et la figure 279 un atelier de nickelage. Les différents objets relatifs à la manipulation des produits y sont disposés de telle façon que l'opération pratique puisse s'effectuer rapidement et sans nuire aux résultats prévus.

Différentes opérations relatives aux dépôts électrolytiques de nickel. — L'obtention d'un dépôt de nickel ayant toutes les qualités exigées par la pratique et les usages de ce métal résulte de la considération de divers facteurs dont les principaux sont la pureté des substances entrant dans la composition du bain et le soin que l'on met à préparer et à conserver ce dernier. Il est, en effet, nécessaire, quelles que soient les conditions dans lesquelles on se trouve placé, d'obtenir un dépôt parfaitement blanc, susceptible d'un beau poli et capable de se conserver longtemps sans altération.

La plupart des bains employés sont à solution ammoniacale, mais leur composition est très variable selon les industriels et selon les résultats à obtenir. Les sels de nickel qu'on rencontre dans le commerce renfermant presque toujours du cuivre, de l'arsenic, du cobalt, c'est-à-dire des impuretés nuisibles à la bonne marche de l'opération, il faut veiller à l'élimination de ces substances et, autant que possible, choisir des sels qui en soient complètement exempts. Le choix de l'eau servant de matière dissolvante a également une certaine importance ; les eaux de rivières, de sources et de puits sont souvent défectueuses, car elles contiennent des substances minérales (fer, iode, sulfate et carbonate de chaux) et l'eau distillée les remplace avantageusement.

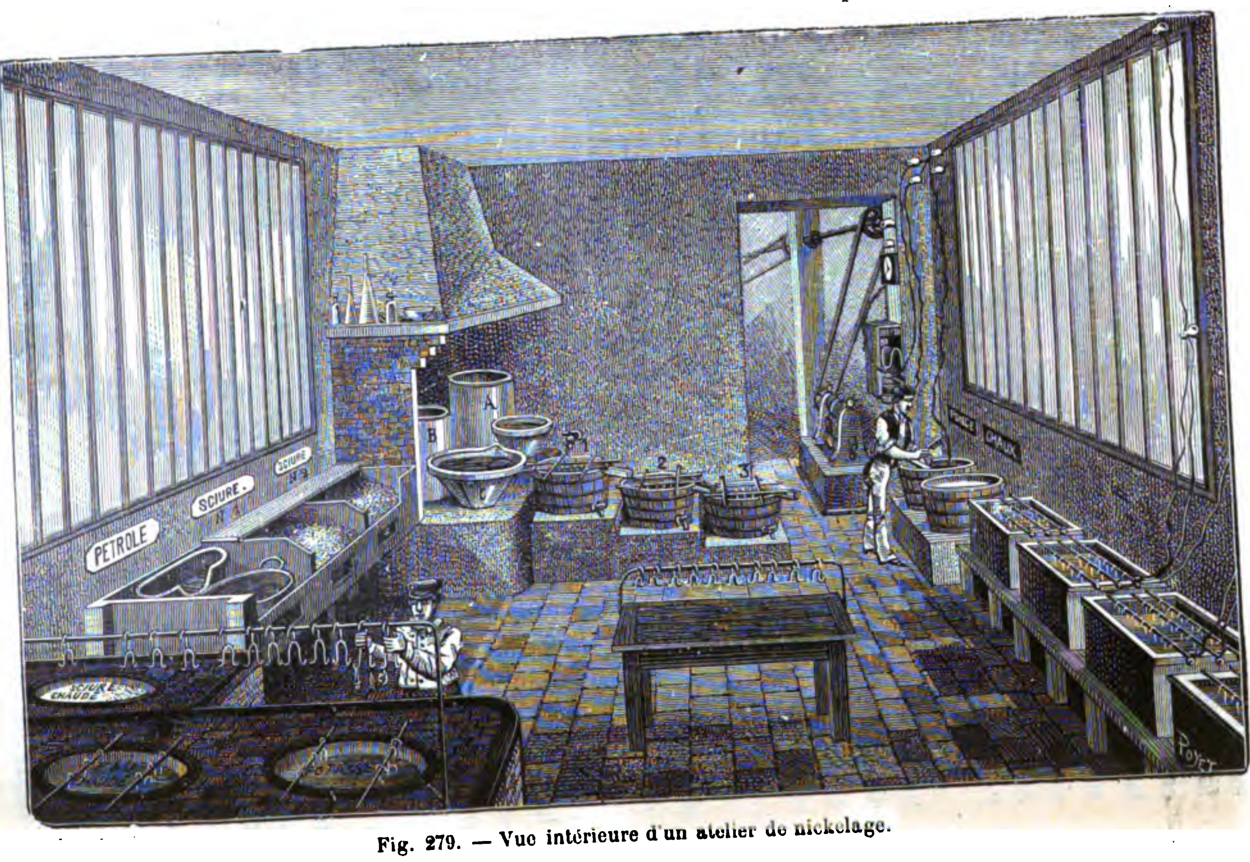


Fig. 279. — Vue intérieure d'un atelier de nickelage.

Les bains doivent être neutres, autant que possible, et contenir une proportion bien déterminée de nickel afin qu'ils ne soient ni trop épuisés ni capables de donner des cristallisations confuses entraînant des teintes métalliques peu nettes.

Nous n'avons pas à donner ici la description de tous les procédés actuellement employés pour obtenir des dépôts de nickel par voie électrolytique ni à énumérer les compositions variées des différents bains utilisés dans cette opération. Cela sortirait du cadre de notre ouvrage et n'aurait du reste qu'un minime intérêt, certains ouvrages traitant cette question tout en détail (en particulier celui de M. H. Fontaine intitulé : *l'Electrolyse*). Il nous suffira de donner les renseignements les plus utiles, le lecteur n'ayant qu'à se reporter pour plus de détails à l'ouvrage que nous lui indiquons.

Les bains Adams, qui figurent parmi les plus anciens, sont à base de chlorure et de sulfate de nickel et se composent de deux solutions préparées de la manière suivante : le chlorure est préparé par la dissolution de 135 grammes de nickel pur dans de l'acide chlorhydrique chauffé légèrement, auxquels on ajoute 2,25 litres d'eau froide ; on verse graduellement de l'ammoniaque jusqu'à ce que la solution soit neutre, puis on fait dissoudre à part 70 grammes de chlorure d'ammonium ; on mêle les deux solutions et l'on étend d'eau le mélange jusqu'à ce que le volume définitif soit égal à 10 litres.

Pour obtenir le sulfate double, on dissout également 135 grammes de nickel pur dans de l'acide sulfurique additionné de deux fois son poids d'eau; on neutralise par l'ammoniaque, on dissout à part 70 grammes de carbonate d'ammoniaque et l'on ajoute de l'acide sulfurique jusqu'à ce que la solution redevienne neutre. On mélange les deux solutions comme dans le premier cas et l'on étend d'eau jusqu'à ce qu'on possède un volume égal à 10 litres. D'après l'inventeur, les qualités du dépôt de nickel ainsi obtenu tiennent à l'absence de potasse et de soude dans ces bains.

Le bain Gaiffe comprend 10 parties d'eau et 1 partie de sulfate double de nickel et d'ammonium.

Le bain Roseleur se compose de 4 parties de sulfate double de nickel et d'ammonium, 3 parties de carbonate d'ammoniaque et 100 parties d'eau.

Le bain Boden comprend 4 parties de nitrate de nickel, 50 parties de solution d'ammoniaque caustique et de sulfite acide de soude et 150 parties d'eau distillée.

Le bain Pérille, appliqué au nickelage de la quincaillerie et des pièces mécaniques, se compose d'une dissolution renfermant 80 grammes de sulfate double de nickel et d'ammonium par litre d'eau distillée; on filtre après un complet refroidissement et l'on

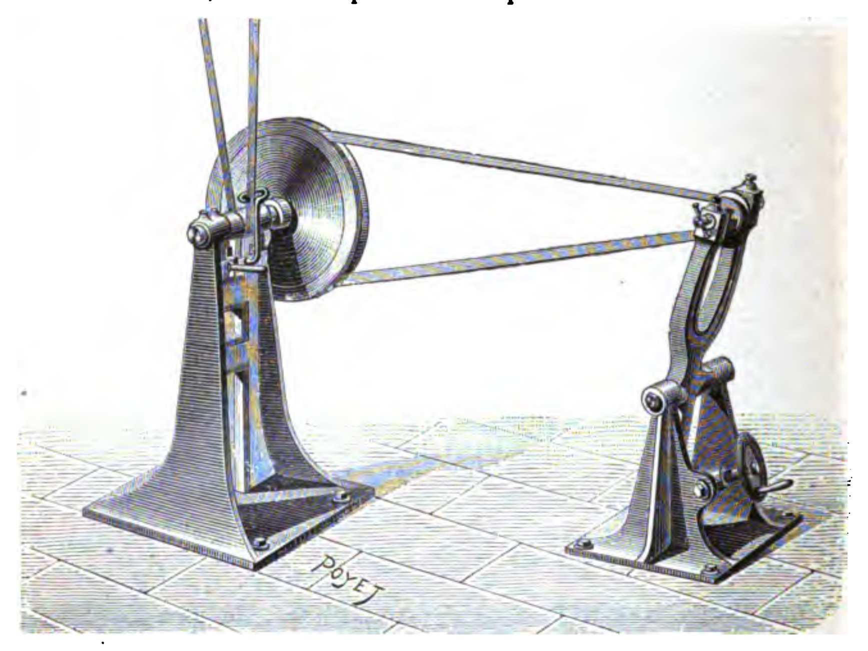


Fig. 280. — Machine spéciale à polir pour atelier de nickelage.

n'effectue l'opération que lorsque la liqueur marque de 6° à 8° B. de concentration.

Les différents objets qui doivent être soumis à l'action du bain reçoivent une préparation qui comprend généralement trois opérations, à savoir : le polissage, le dégraissage et le décapage. Le polissage, qui doit être d'autant plus soigné qu'on veut obtenir une surface nickelée plus brillante, s'effectue avec des procédés différents suivant les industriels et aussi suivant la nature des objets à recouvrir de nickel. Les objets durs sont frottés contre une courroie sans fin chargée d'émeri et pouvant être tendue à volonté (fig. 280), puis on les termine à l'aide de disques de

cuir saupoudrés de sable et finalement avec de la chaux vive pulvérisée. Les objets en métal sont achevés à l'aide d'une brosse circulaire, composée d'un grand nombre de rondelles de drap serrées par des disques de cuir et retenues par des vis. Le dégraissage peut s'opérer dans une solution bouillante de potasse caustique et le décapage, au moyen d'eau acidulée, s'il agit de fonte brute, par exemple; le laiton, après polissage et dégraissage, est plongé dans une faible solution de cyanure de potassium et, après un bon rinçage, on le frotte avec de la pierre ponce ou encore avec de la brique très finement pulvérisée.

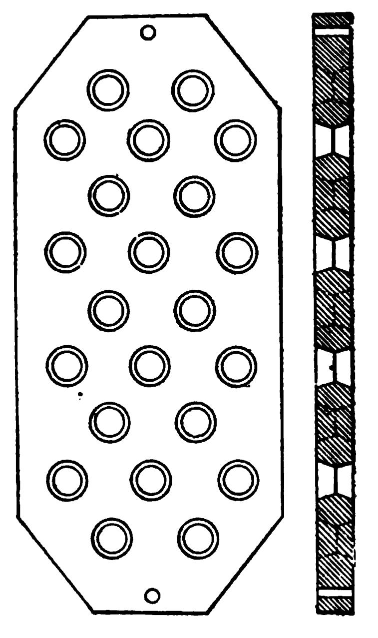


Fig. 281. — Anodes perforées pour bains de nickelage.

Les anodes employées dans les bains de nickelage peuvent être solubles ou insolubles; les anodes en nickel sont presque toujours constituées par des plaques fondues ou laminées; parfois aussi, elles ont la forme de barres. Les anodes perforées (fig. 281) employées par Pérille ont pour avantage de procurer une certaine économie en raison de la régularité de leur usure et de faciliter en outre la circulation de l'électrolyte. Elles sont généralement suspendues dans le bain électrolytique au moyen de fils de nickel. On peut employer aussi des fils de cuivre, mais il faut avoir soin de ne pas plonger complètement les anodes dans le bain afin que le fil d'attache ne soit pas en contact avec le liquide qui ne tarderait pas alors à le dissoudre.

Les cuves doivent avoir une profondeur suffisante pour que les objets à nickeler n'en touchent pas la base et toutes les pièces renfermées dans ces cuves ne doivent pas être trop rapprochées les unes des autres. La figure 282, qui représente une cuve de nickelage, montre bien cette disposition réciproque des anodes et des objets à nickeler formant les cathodes; on y voit les bornes d'ame-

née du courant, les fils conducteurs amenant celui-ci aux anodes et aux pièces à nickeler et la hauteur du liquide dans le vase.

Dans les petites installations et lorsque le nombre et la surface des objets traités sont très irréguliers, la surface des anodes doit être plutôt supérieure qu'égale à la surface des pièces à nickeler. La durée de la galvanisation varie de quelques minutes à plusieurs

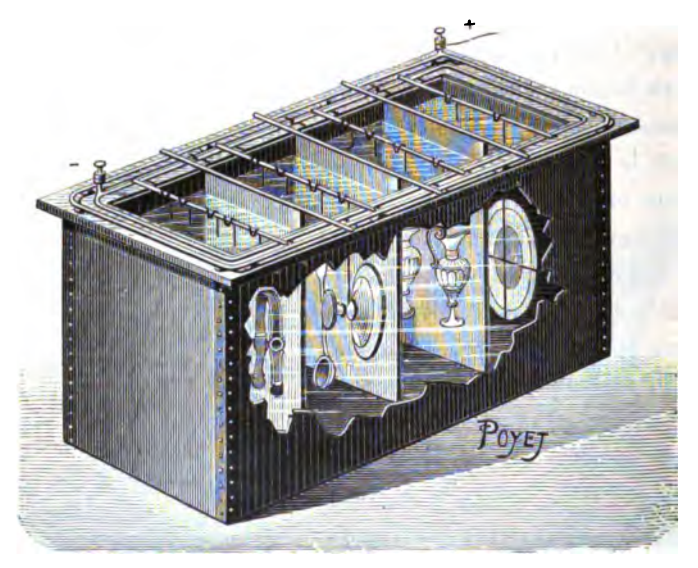


Fig. 282. — Cuve de nickelage (disposition des anodes et des cathodes).

heures suivant la densité du courant et l'épaisseur du dépôt métallique à obtenir.

Lorsque les objets sont de petite taille ou difficiles à réunir, on peut les disposer dans une passoire en grès (fig. 283), au fond de laquelle on a placé, en spirale, un fil mince de laiton communiquant avec le pôle négatif d'une source d'énergie électrique.

Les bains de nickelage peuvent durer assez longtemps sans altération sensible, si on prend la précaution de les couvrir pendant qu'ils sont en non-activité, afin d'empêcher les poussières de les souiller; il faut également avoir soin de compenser l'évaporation en ajoutant au bain, chaque fois que cela est nécessaire, une quantité d'eau distillée correspondant à celle qui a disparu pendant le cours des dernières opérations. Lorsque les solutions sont trop anciennes ou impropres à de nouvelles électrolyses, on en recueille

le nickel par l'action d'un courant électrique; les lames de charbon qui plongent dans le bain à cet effet sont ensuite soumises

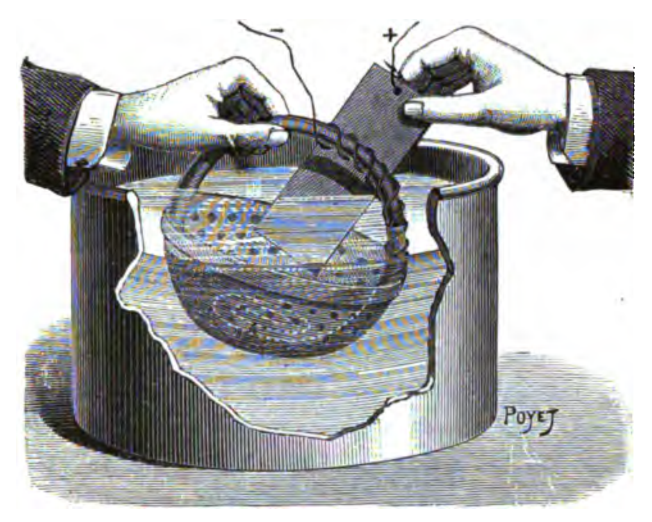


Fig. 283. — Appareil pour le nickelage des petites pièces.

à un traitement par l'acide nitrique qui dissout le métal en le faisant repasser à l'état de sel.

La bonne conservation des bains étant liée à une parfaite construction des cuves destinées à les contenir et à l'étanchéité parfaite de celles-ci, on les fabrique généralement avec des planches de sapin ou de pitchpin de 6 à 7 centimètres d'épaisseur (fig. 284);

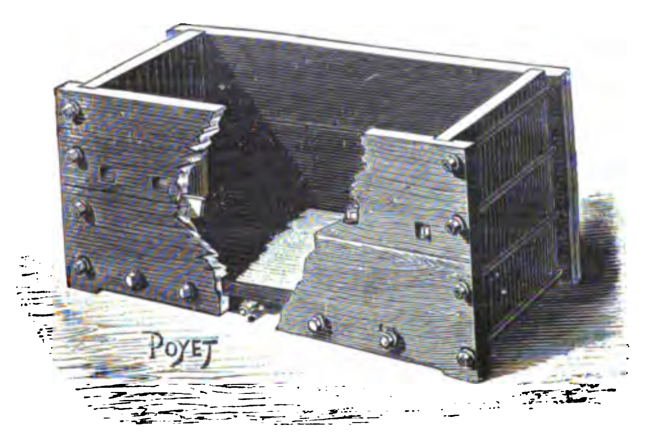


Fig. 284. — Confection d'une cuve de nickelage.

certaines de ces cuves n'ont aucun revêtement extérieur ; d'autres, au contraire, sont garnies de feuilles de plomb ou de gutta-percha. Pour les petits bains, M. Fontaine conseille simplement des vases de grès, mais en recommandant de les choisir sans fissure et exempts de mauvais produits entraînant un suintage du liquide, à la longue, à travers l'épaisseur du grès.

Parmi les nickelages présentant quelques difficultés, on peut citer le nickelage du zinc. Ce métal est, en effet, assez soluble dans les bains de nickel et lorsque ceux-ci en contiennent une certaine proportion, les dépôts sont noirs et striés. Pour obvier à cet nconvénient, on procède d'abord à un fort cuivrage de façon que toute la surface de l'objet métallique soit recouverte de cuivre. Ce cuivrage préalable s'effectue par électrolyse d'une solution comprenant 2 parties d'acétate de cuivre cristallisé, 2 de carbonate de soude, 2 de bisulfite de soude, 2 de cyanure de potassium, tout cela dissous dans 100 parties d'eau distillée. Mais il est toujours prudent de polir les pièces avant de les cuivrer, principalement s'il s'agit de pièces ayant été fondues, afin de fermer tous les pores pouvant exister à la surface du métal.

Le procédé Meidinger, qui a pour but d'éviter l'emploi du cyanure de potassium qui est un poison violent, remplace le cuivrage par l'amalgamation : celle-ci s'obtient en immergeant les pièces de zinc, pendant quelque temps, dans une dissolution de sel mercuriel ; le nickel déposé ensuite sur le zinc amalgamé serait, paraît-il, plus résistant et plus brillant que celui déposé sur le zinc cuivré. Le seul défaut de l'amalgamation est de rendre le zinc cassant ; on cherche à supprimer cet inconvénient en ne laissant les objets en zinc que juste le temps nécessaire dans la solution mercurielle.

Le procédé à l'acide chlorhydrique consiste à nettoyer le zinc dans cet acide étendu d'eau, puis à le bien laver. Il est ensuite plongé dans le bain de nickel pendant quelques instants, puis on le rince et on le gratte de manière à détacher de sa surface tout le nickel qui n'y adhère pas complètement et l'on recommence ces opérations jusqu'à ce que la couche de nickel déposé sur l'objet soit uniforme. On lui donne naturellement l'épaisseur voulue en le laissant séjourner ensuite dans le bain pendant tout le temps nécessaire à la formation complète du dépôt.

A Fribourg, dans les ateliers de MM. Neumann, Schwartz et Will, spécialement destinés au nickelage des feuilles de zinc laminé, les opérations électrolytiques comprennent six phases distinctes, à savoir : le décapage des feuilles brutes, le polissage, le dégraissage, le cuivrage, le nickelage et le polissage final. L'appareil servant au polissage est un tour semblable à celui repré-

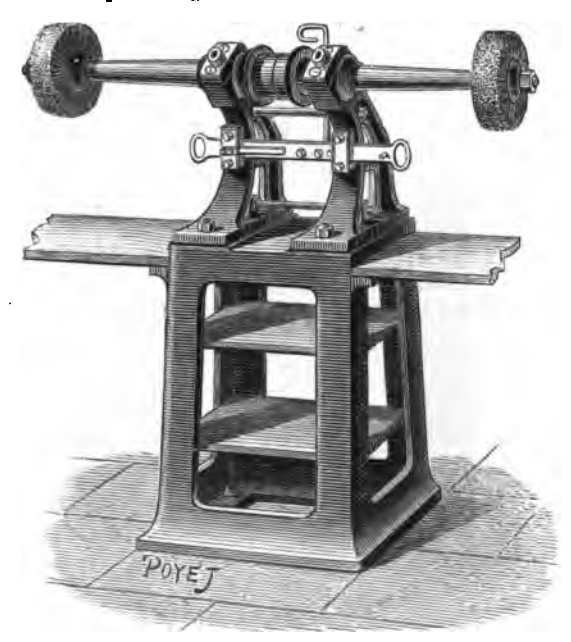


Fig. 285. — Tour pour polissage.

senté par la figure 285 et le four à sécher les pièces une fois qu'elles sont terminées (fig. 286) est entièrement construit en tôle de fer.

La fabrique française Henri et Cie utilise, comme bain de cuivre préalable, une solution à base d'acétate de cuivre et de cyanure de potassium. Le zinc nickelé par cette usine possède d'importantes qualités : il est très beau d'aspect, très malléable et les feuilles nickelées, quelles que soient leurs dimensions, ne renferment aucune tache ni aucun défaut. On attribue ces qualités spéciales plus aux soins pris pendant toute la série des opérations constituant le nickelage et permettant de laisser la surface du zinc absolument propre, qu'à l'emploi de bains particuliers.

Un appareil de nickelage assez curieux est celui imaginé par la

maison Grauer et qui est très utilisé pour les petits objets. Il se compose essentiellement d'une caisse hexagonale percée de trous, traversée par un axe métallique et supportée par des montants en bois. Un mouvement de rotation lui est communiqué par une courroie fixée directement sur le tonneau et par une poulie sur laquelle elle repose et qui permet de lui donner des vitesses diffé-

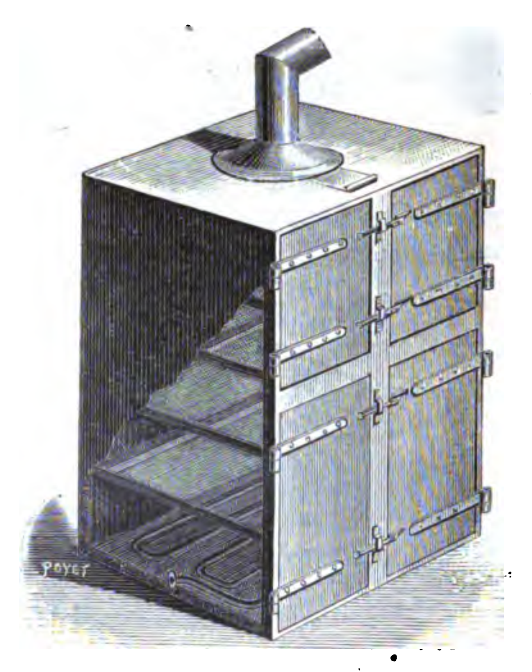


Fig. 286. — Four à sécher les pièces nickelées.

rentes. Le tout est fixé à une tringle métallique s'appuyant sur les montants d'une cuve en pitchpin et est soutenu par un système de cordes et de poulies permettant de le retirer complètement du bain au moment de l'introduction, dans l'appareil, des objets à nickeler.

Pendant l'opération, le tonneau ne doit être rempli qu'à moitié de liquide. Le courant électrique lui arrive par la tringle du support, puis par une tige traversant les montants en bois, enfin par l'axe du tonneau en communication électrique avec l'intérieur de celui-ci. Les anodes sont placées sur les côtés de la cuve, comme dans les procédés ordinaires de nickelage.

Le bain employé, qui doit être légèrement alcalin, possède une densité de 8 à 10° Beaumé et sa température est voisine de 15° à 16°. Pour les petits objets, la vitesse de rotation est de 55 tours par minute environ et, dans ces conditions, ces derniers sortent de l'appareil avec une teinte très brillante, une fois garnis du dépôt de nickel électrolytique. Pour les objets à surface plate et de grandes dimensions, la vitesse de rotation ne doit être que de 3 à 5 tours par minute.

Dans l'appareil Delval et Pascalis, on emploie un procédé ana-

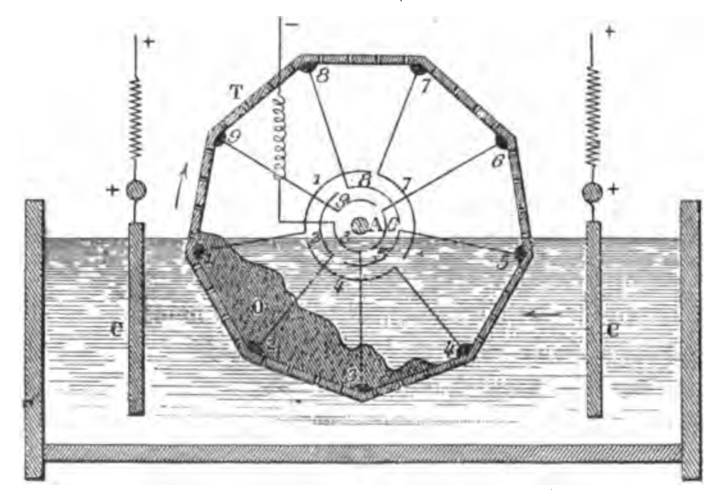


Fig. 287. — Appareil à nickelage de Delval et Pascalis (coupe schématique).

logue, mais pour éviter que les barres servant à amener le courant n'agissent comme cathodes d'une façon continue, un commutateur spécial permet de ne mettre en circuit que celles qui sont recouvertes des objets à nickeler.

L'appareil se compose du tonneau proprement dit T, à neuf faces, mobile autour de l'axe A (fig. 287). Les anodes sont en C et la cathode est constituée par les objets à nickeler O auxquels le courant est amené par les barres 1, 2, 3,... communiquant chacune avec une des touches d'un commutateur central, disposé de telle façon que trois de ces touches soient en relation avec le pôle négatif de la source, les touches 1, 2, 3, dans le cas présent, communiquant avec les barres correspondantes. En considérant attentivement la figure, il est facile de se rendre compte que le

tonneau continuant son mouvement de rotation, la touche 3 ne sera plus en contact avec la première, mais sera immédiatement remplacée par la touche 4; puis la touche 2 sera remplacée par la touche 5 et ainsi de suite.

Naturellement, les objets n'occupent pas exactement le fond du tonneau, mais ils sont constamment entraînés par le mouvement de rotation de celui-ci, comme cela est représenté sur la figure. La réalisation du commutateur s'effectue au moyen de bagues; chaque balai amenant le courant à celles-ci est muni d'un frottenr en cuivre maintenu par un ressort contre la bague correspondante, afin que le contact électrique soit assuré d'une façon parfaite.

Le procédé Edison pour le nickelage des pièces métalliques consiste à prendre les feuilles ou pièces de fer que l'on veut recouvrir de métal et à les garnir d'abord d'un mince dépôt de nickel dans le bain électrolytique ordinaire. Elles sont ensuite portées dans une chambre en fonte hermétiquement fermée, dans laquelle on fait passer un courant de gaz non oxydant, tel que l'hydrogène, jusqu'à ce que tout l'air en soit chassé. On chauffe alors jusqu'à la température de soudure de la mince couche de nickel sur les pièces de fer. Enfin on chasse l'atmosphère d'hydrogène à haute température par un courant du même gaz froid. La soudure du nickel sur le fer est si parfaite que des plaques de fer nickelées de cette façon peuvent être laminées et estampées sans que la couche de nickel se fendille. D'après l'inventeur, le nickelage à l'aide de ce procédé serait d'un prix de revient très faible, en raison de la faible couche de nickel nécessaire dans cette opération.

Lorsqu'on désire nickeler des pièces de bois, la première opération consiste à recouvrir celles-ci d'une pellicule de métal. A cet effet, on emploie trois solutions préparées de la façon suivante : 1° On dissout dans 10 grammes de sulfure de carbone 1,5 gr. de morceaux de caoutchouc, puis on verse 4 grammes de cire fondue, et l'on mélange à cette solution une mixture composée de 5 grammes de phosphore dans 60 grammes de sulfure de carbone, plus 5 grammes de térébenthine et 4 grammes d'asphalte pulvérisé ; 2° on dissout 2 grammes d'azotate d'argent dans 600 grammes d'eau ; 3° on prépare une solution à 10 grammes de chlorure d'or dans 600 grammes d'eau.

L'objet à recouvrir, muni de fils conducteurs, est immergé dans la solution n° 1, puis séché ; on verse ensuite sur lui la solution n° 2 jusqu'à ce que sa surface prenne une teinte métallique sombre ; on rince alors à l'eau et on le traite de la même manière par la solution n° 3. L'objet prend alors une teinte jaunâtre et le bain est suffisamment préparé pour l'électro-déposition du nickel.

Le nickelage des rouleaux d'impression consiste à déposer sur ces rouleaux une couche de nickel permettant de conserver plus l'ongtemps que les rouleaux ordinaires les finesses de la gravure.

Dans ce procédé, appliqué plus particulièrement en Angleterre, on grave comme d'habitude et sans s'occuper des manipulations extérieures, puis l'on opère le dépôt de nickel, soit immédiatement après la gravure, soit après que les rouleaux ont été imprimés ; mais, dans un cas comme dans l'autre, il est nécessaire de procéder préalablement à un nettoyage rigoureux à l'essence de térébenthine, aux acides étendus ou à la solution chaude de potasse.

Après un bain de cyanure et un lavage convenable, les rouleaux sont portés dans le liquide galvanique composé de 57 kilogrammes de sulfate double de nikel et d'ammonium, 2 kilogrommes de sel marin et 180 litres d'eau ; la densité du courant est voisine de 1 ampère.

BIBLIOGRAPHIE

Analyse du cuivre industriel par voie électrolytique (Hollard, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 123, 7 décembre 1896, p. 1003).

Le raffinage électrolytique du cuivre, par le procédé Sherard Cowper-Coles (*Engineering*, 18 mai 1906, p. 651).

Précipitation du cuivre de ses dissolutions au moyen du courant électrique (Cruikshank, *Nicholson's Journal of natural, philosophy*, 1880).

Sur les dépôts électrolytiques du cuivre (Smee, *Electrometallurgy*, 1re *et* 2e édition, Londres, 1841 et 1851).

Methode de précipitation du cuivre des eaux cémentatoires par voie galvanique (Patera, *Verhandlungen de K. K. geologischen Reichanstalt*, 1867, n° 5, et *Dingler's Polytechn. Journal*, t. 180, 1867, p. 134).

Sur l'influence des impuretés du cuivre dans le raffinage électrolytique de ce métal (Kiliani, *Berg- und Hüttenmännische Zeitung*, 1885 p. 249).

Le raffinage du cuivre aux usines d'Oker, dans le Harz, d'après les procédés de Siemens et Halske (Frölich, *Elektrotechnische Zeitschrift*, 1884 p. 466).

Procédé Thofehrn pour le raffinage électrolytique du cuivre (Hernig, *Berg- und Hüttenmännische Zeitung*, t. 52, 1893, p. 53, d'après la *Revue Industrielle*, 1892, n° 24).

Appareils Stalmann et Hayden pour le raffinage du cuivre (*Engineering and Mining Journal*, New-York, t. 54, 1892, p. 126).

Procédé Marchèse pour le traitement électrolytique des mattes cuivreuses (Badia, *la Lumière électrique*, t. 14, nos 40, 42 et 44 et Marchèse, *Traitement électrolytique des mattes cuivreuses à Stalberg*, Gênes, année 1885).

Traitement électrolytique direct des minerais et des produits métallurgiques (Borchers, *Berg- und Hüttenmännische Zeitung*), t. 52, 1893, p. 251 et 269).

Traitement électrolytique des mattes cuivreuses (Cohen, *Zeitschrift für Elektrochemie*, 1894, p. 50).

Les systèmes d'anodes des appareils Siemens et Halske pour l'électrolyse des minerais de cuivre (Grusonwerk (Magdebourg), *Das Siemens'sche Kupferwinnungsverfahren aus Erzen*).

Procédé Höpfner pour le traitement électrolytique des minerais de cuivre (Höpfner, *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1891, p. 160).

Considérations théoriques sur la mise en pratique du procédé Höpfner (E. Zeusch, *Zur elektrolytischen Gewinnung von Kupfer nach dem Hœpfner'schen Verfahren, in Chemike-Zeitung*, 1894, p. 1906).

Sur la question des diaphragmes dans l'électrolyse des sels de cuivre (Cohen, *Zeitschrift für Elektrochemie*, 1895, p. 25).

Considérations théoriques sur l'électrolyse des minerais de cuivre (Schnabel, *Allgem. Hüttenkunde*, p. 290).

Description de l'usine de Casarza pour la fabrication électrolytique du cuivre par le procédé Marchèse (Ropetti, *Giornale politecnico*, Milan, novembre et décembre 1885).

Production du cuivre électrolytique dans le monde entier (*L'Electricien*, 3 octobre 1903, p. 224).

Electrolyseur Tommasi pour l'affinage du cuivre (D. Tommassi, *l'Electricien*, 25 juin 1904, p. 405).

Etude sur le raffinage électrolytique du cuivre noir (Hugon, Paris, Béranger éditeur, 1885).

Affinage électrolytique du cuivre (A. Bainville, *l'Electricien*, 30 janvier 1904, p. 70).

L'Electricité dans la préparation des métaux (A. Ditte, *la Revue Scientifique*, 2 décembre 1893, p. 705).

Extraction du cuivre par électrolyse (J. Izart, *l'Industrie électrique*, 10 août 1904, p. 353).

Sur la dissociation du sulfate de cuivre et la décomposition des anodes en cuivre (D. Tommasi, *l'Electricien*, 4 juin 1904, p. 355).

Affinage du cuivre par électrolyse (*L'Electricien*, 7 juillet 1906, p. 15).

Procédé Elmore pour la fabrication des tubes de cuivre (H. Fontaine, *Electrolyse*, p. 266).

L'Electrolyse du cuivre (*L'Industrie électrique*, 10 mai 1906, p. 203).

L'extraction et l'affinage du cuivre par électrolyse (Bainville, *l'Electricien*, 10 novembre 1904, p. 326).

Le raffinage électrolytique du cuivre aux Etats-Unis (Dr L. Gautier, *Portefeuille économiques des machines*, 5e série, t. 4, p. 22, 46, 59, 75, année 1905).

Le traitement électrolytique des sulfures de cuivre (*Journal de l'Electrolyse*, 15 juin 1905, p. 4).

Cuivrage des fils télégraphiques en acier (*L'Electricien*, 25 août 1906, p. 128).

Affinage du cuivre par électrolyse (Dujour, *la Nature*, 20 septembre 1902, p. 246).

Les progrès électrométallurgiques (H. Bouillet, *la Revue Scientifique*, 5 novembre 1881, p. 74).

Cuivrage des métaux par le procédé Dessolle (H. Fontaine, *l'Electricien*, 13 septembre 1902, p. 170).

Dépôts rapides de cuivre électrolytique (*La Nature*, 27 août 1892, p. 194).

Le cuivre électrolytique (*La Nature*, 2 août 1890, p. 138).

Propriétés du cuivre électrolytique (*L'Electricien*, 19 juillet 1902, p. 47).

Cristallisation électrique des métaux (*La Nature*, 25 août 1888, p. 206).

L'accumulateur au cuivre (Finot, *Bulletin de la Société internationale des Electriciens*, t. 4, décembre 1887, n° 43, p. 536).

Tubes en cuivre électrolytique (*La Nature*, 28 avril 1888, p. 346).

L'Electrométallurgie du cuivre (1er juillet 1882, p. 74).

Affinage du cuivre par électrolyse (H. Fontaine, *Bulletin de la Société internationale des Electriciens*, t. 9, janvier 1892, n° 84, p. 9).

Raffinage électrolytique du cuivre (Jacques Boyer, *la Nature*, 23 janvier 1904, p. 124).

Procédé Kugel pour la production électrolytique du nickel ductile (*L'Eclairage électrique*, 12 avril 1902, p. XXIII).

Procédé de nickelage Th. A. Edison (*Electrical Review*, New-York, t. 43, p. 229, 15 août 1903 et *l'Eclairage électrique*, 9 janvier 1904, p. XXIII).

L'industrie du raffinage électrolytique du nickel (*Electrical Review*, New-York, et *l'Eclairage électrique*, 25 juin 1904, p. CL).

Procédé Leverrier pour le traitement électrolytique des sels de nickel (*L'Eclairage électrique*, 23 mars 1901, p. 450).

Procédé Kugel pour l'obtention de plaques épaisses de nickel (*L'Eclairage électrique*, 23 février 1901, p. CVI).

Le traitement des minerais de nickel par électrolyse (*L'Eclairage électrique*, 25 juin 1898, p. 556).

Le nickelage du bois (*L'Eclairage électrique*, 1896, t. 4, p. 239).

Procédé Hœpfner pour l'extration électrolytique du nickel de ses minerais (*L'Eclairage électrique*, 1898, t, 1, p. 16).

Procédé Frasch pour le traitement électrolytique d'une solution ammoniacale de nickel (*L'Eclairage électrique*, 2 août, p. LXV).

Depôts d'alliages de nickel et de zinc au moyen d un mélange d'électrolytes (Jacobs, *l'Eclairage électrique*, 9 décembre, 1905, p. 399).

Historique et état actuel de l'affinage éleetrolytique du nickel (A. Gradenwitz, *l'Eclairage électrique*, 18 avril 1903, p. 110).

Le rendement des anodes de nickel dans le nickelage galvanique (O. W. Brown, *l'Eclairage électrique*, 7 novembre 1903, p. LXX).

Réduction et affinage du nickel par l'électrolyse (A. **Bainville**, *l'Electricien*, 19 novembre 1904, p. 329).

Préparation et raffinage du nickel par l'électrolyse (J. **Izart**, *l'Industrie électrique*, 25 août 1904, p. 379).

Séparation du nickel et du zinc par électrolyse (Hollard et **Bertiaux**, *Journal de l'Electrolyse*, 1er mai 1904, p. 5, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. 31, 1904, p. 102, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 138, 1904, p. 1605).

Séparation du nickel d'avec l'aluminium par électrolyse (Hollard et Bertiaux, *Bulletin de la Société chimique*, t. 29, 1903, p. 928).

Sur la séparation électrolytique du nickel et du cobalt d'avec le fer (O. Ducru, *Bulletin de la Société d'Encouragement*, octobre 1897, p. 1364).

Extraction et raffinage du nickel par électrolyse (Brochet, *l'Electrochimie à l'Exposition de 1900*, p. 12-102, Dunod et Pinat, éditeurs, Paris, 1902).

Précipitation du nickel par électrolyse (Dammer, *Chemische Technologie*, t. 2, p. 27).

Electrolyse du sulfate de protoxyde de nickel et d'ammonium pour l'obtention du nickel pur (Bottger, *Journal für pract. Chemie*, t. 30, p. 267).

Procédé électrolytique pour l'extraction du cuivre brut nickélifère (Stabl, *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1891, p. 270).

Traitement électrolytique des mattes nickélifères (T. Ulke, *Engineering and Mining Journal*, New-York, 1897, n° 5, et *le Moniteur scientifique*, juin 1897, p. 452).

Procédé de la « Orford Copper Company » pour l'obtention du nickel pur électrolytique (Schnabel, *Traité de métallurgie*, t. 2, p. 566, Béranger, Paris, 1898 et *Jahrbuch der Elektrochemie*, Jahrgang 2, p. 182, Halle, 1896).

Préparation du nickel pur (Winkler, *Zeitschrift für anorganische Chemie*, t. 8, p. 1895).

Procédés pour recouvrir les métaux d'une couche de nickel brillante (G. Langbein, *Galvanische Metallniederschläge*, Leipzig, 1895).

La chimie des dépôts galvaniques (le nickel) (Wilder D. Bancroft, *l'Electricien*, 14 octobre 1905, p. 247-250).

Dépôt électrique de nickel sur du nickel (*L'Electricien*, 11 août 1906, p. 96).

Nickelage, préparation et composition des bains (Hospitalier, *Formulaire de l'Electricien*, Paris, Masson, 1896 et H. Fontaine, *Electrolyse*, p. 57, Béranger, Paris, 1892).

Contribution à l'étude des dépôts électrolytiques de nickel (Grésy, *Journal de l'Electrolyse*, 1er juillet 1905, p. 3).

Procédé Frasch pour le traitement électrolytique d'une solution ammoniacale de nickel (*l'Eclairage électrique*, 2 août 1902, p. LXIV).

CHAPITRE IX

EXTRACTION ÉLECTROCHIMIQUE DES MÉTAUX RARES OU DESTINÉS A DES USAGES SPÉCIAUX

Or. — L'or se rencontre presque toujours dans la nature à l'état natif, mais on le trouve aussi très souvent associé au tellure, ou avec les sulfures d'argent, de plomb ou de cuivre. Lorsqu'il est à l'état natif, il se présente généralement sous forme de petites paillettes ou de grains arrondis et disséminés, soit dans des sables d'alluvions anciennes (Californie, monts Ourals, Australie), soit dans des conglomérats plus ou moins riches en pyrite (Transvaal), soit enfin dans les roches ignées dont la désagrégation a produit ces sables d'alluvion. Les rivières charrient parfois aussi de l'or en paillettes ; c'est ainsi qu'en France, le Rhône, l'Ariège, l'Hérault, la Garonne et le Rhin roulent en certains points de leur parcours des sables contenant de toutes petites paillettes d'or.

Pour extraire l'or des sables aurifères, on les soumet simple-

ment à un lavage qui a pour but d'entraîner le sable ; ce lavage s'effectue généralement dans des canaux en planches dont le fond rugueux présente des cavités ; l'or étant un corps excessivement dense, surtout comparativement au sable (quartz) et à l'eau, tombe au fond des cavités. Quand il ne possède plus qu'une minime quantité de sable, on l'agite avec du mercure de manière à constituer un amalgame que l'on comprime ensuite dans une peau de chamois ; de cette manière, l'excès de mercure passe à travers les pores de la peau et l'amalgame solide qui reste est soumis à l'action de la chaleur dans des appareils distillatoires. L'or reste dans le récipient, tandis que le mercure, entrant en vapeur à 440°, va se condenser dans les parties froides de l'appareil.

L'or, associé aux minerais de plomb, de cuivre ou d'argent est d'abord entraîné avec ces métaux, car le traitement des minerais s'effectue comme s'ils ne renfermaient point ce précieux minéral.

Le procédé d'amalgamation consiste à agiter le minerai pulvérisé avec de l'eau, du mercure et des disques de fer, dans des tonneaux tournant autour de leur axe. Ces sulfures se divisent dans la masse liquide et y restent en suspension tandis que l'or se précipite et s'allie au mercure.

Les quartz aurifères du Transvaal, de la Californie et de l'Australie étant très durs, il est nécessaire, pour en extraire leur or, de les réduire en menus fragments ; on arrive à ce résultat en introduisant le minerai dans des bassins contenant de l'eau et du mercure et garnis également de boulets mobiles ; par suite des chocs produits par ces boulets, la roche est rapidement transformée en une poudre impalpable que l'on traite comme précédemment pour en extraire l'or. Quant à l'affinage du métal, on peut l'effectuer soit au moyen d'argent et d'acide sulfurique, soit par électrolyse.

L'or chimiquement pur se prépare en fondant l'or des essais dans une nacelle de porcelaine placée dans un tube de porcelaine; lorsque celui-ci est à la température du rouge, on le fait traverser par un courant de chlore qui a pour effet d'entraîner les dernières traces de métaux étrangers. On a soin, avant que le refroidissement soit complet, de remplacer le courant de chlore par un courant d'air afin d'éviter la formation du chlorure d'or qui n'existe

pas au rouge, mais qui prendrait facilement naissance aux environs de 300°.

L'or est un métal d'une belle couleur jaune passant au rouge lorsqu'il est soumis à l'action de la lumière se réfléchissant plusieurs fois sur sa surface. Il fond vers 1045° et entre en vapeurs à une température un peu plus élevée, en donnant un gaz vert par transparence et violet par réflexion. L'or est le plus ductile et le plus malléable de tous les métaux; c'est pour cela qu'on ne l'emploie presque jamais pur; on l'allie avec l'argent ou le cuivre pour lui donner de la dureté et le rendre propre à la fabrication des pièces de monnaie et des objets de bijouterie et d'horlogerie.

L'air n'a d'action sur l'or à aucune température. Les acides sulfhydrique, sulfurique, nitrique et chlorhydrique isolés ne le dissolvent pas. Le phosphore et l'arsenic se combinent à lui à une température élevée; le chlore et le brome l'attaquent même à froid, mais son meilleur dissolvant est l'eau régale, composée d'un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique. Le mercure dissout l'or à toutes les températures et la plupart des métaux s'allient avec lui à une température suffisamment élevée.

Extraction de l'or par voie électrochimique. — Le traitement électrolytique des minerais d'or a fait l'objet d'un certain nombre de procédés. Les premières recherches à ce sujet concernent l'affinage de l'or allié à des métaux précieux tels que le platine ou l'argent.

Vers 1880, Bock a décrit un procédé qui s'applique au traitement de l'or contenant du platine et qui consiste à électrolyser une solution étendue d'or contenue dans un vase où l'on suspend intérieurement, à une baguette de cuivre, plusieurs plaques d'or à affiner, de manière que leur surface tout entière plonge dans la solution et qu'elles constituent les anodes. Entre ces plaques, on intercale d'autres minces lames d'or fin suspendues à une deuxième baguette de cuivre et formant les cathodes du système électrolytique ainsi constitué.

En mettant respectivement les baguettes de cuivre en communication avec une source d'énergie électrique, les lames minces

d'or deviendront plus épaisses, tandis que les plaques d'or diminueront. Les métaux précieux autres que l'or, l'iridium et l'osmiure d'iridium sont ainsi mis en liberté et se précipitent au fond du bain sous forme de grains noirs ou gris. Lorsque les lames d'or négatives ont acquis une épaisseur suffisante, on les change et, après les avoir convenablement lavées et desséchées, on les fond dans un creuset, pour les couler ensuite en lames d'or très fin.

Les premiers brevets relatifs à l'électrolyse des minerais d'or ont été pris par Barker en 1882. Voici en quoi consiste son procédé : au moyen d'un courant d'eau, on fait passer les minerais à traiter dans une série d'auges contenant du mercure et en communication avec le pôle négatif d'une source d'électricité; ces auges sont munies d'agitateurs sur lesquels ou à côté desquels sont placées les anodes. Plusieurs auges peuvent être réunies en série, mais les agitateurs et les anodes peuvent offrir des dispositions différentes suivant que l'on juge telle ou telle combinaison plus avantageuse que telle autre pour les minerais que l'on a à traiter.

En 1883, Bonnet a également indiqué un procédé consistant à projeter du mercure finement divisé dans un courant tenant en suspension les particules de minerai et à travers lequel passe un courant électrique. La même année, Body imagina un tambour en fer contenant des balles en fer et disposé à peu près comme un moulin à boulets. Dans ce tambour, on verse une dissolution d'un sel ferrique contenant le minerai en poudre régulièrement disséminé dans le liquide. L'axe horizontal qui traverse le tambour dans toute sa longueur, est isolé de ce dernier et porte des baguettes de charbon qui plongent dans le liquide. Pendant la rotation du tambour, les métaux sont dissous électrolytiquement sous la double influence du courant et du sel, et ils sont précipités sur les parois en fer et sur les boulets servant de cathodes. On introduit ensuite une certaine quantité de mercure dans l'appareil, afin de former un amalgame d'or et d'argent qu'il est ensuite facile de dissocier.

Le procédé d'Haycraft consiste à électrolyser un schlamm de minerai maintenu en mouvement avec une solution de sel. Le vase à électrolyse se compose d'un bassin de fer muni d'un appareil

de chauffage, sur le fond duquel repose une couche de mercure servant d'électrode négative. Le schlamm du minerai, une fois délayé dans la solution de sel, est maintenu en mouvement à l'aide d'un agitateur à ailes; celles-ci sont fixées sur un arbre et munies de sabots en charbon. Le chlore mis en liberté dissout les particules d'or les plus fines et celles-ci sont précipitées électrolytiquement dans le mercure, tandis que les particules de plus grandes dimensions sont dissoutes directement par le mercure, parce qu'elles tombent assez rapidement au fond du vase. L'électrolyse doit être effectuée à une température voisine de celle de l'ébullition de l'eau.

On a beaucoup parlé aussi, il y a quelque temps, du procédé et des appareils Cassel, utilisés par la « Cassel Gold Extracting Company » et consistant à utiliser un tambour cylindrique ou polygonal en matière poreuse, mobile autour d'un axe horizontal ; à l'intérieur, il est armé de baguettes de charbon disposées parallèlement aux parois et plongeant à peu près de moitié dans un bassin contenant une solution dans laquelle on suspend la cathode, formée d'une barre métallique. A l'intérieur de ce tambour, l'or était chloré électrolytiquement et se précipitait ensuite sur la cathode, l'électrolyte étant constitué par une solution de sel marin rendue basique au moyen de chaux.

Malheureusement cette méthode, quoique très pratique en apparence, n'a pu être utilisée avec fruit. En effet, les minerais traités dans l'électrolyseur ne contenaient que des centièmes ou des millièmes de 1 p. 100 d'or et, pour obtenir un kilogramme de métal précieux, il fallait introduire dans l'appareil successivement de 10 à 100 tonnes de minerai ; de plus, si l'on admet que les anodes en charbon, si facilement détruites par des solutions salines claires, étaient sans cesse en contact avec l'électrolyte, il est aisé de se rendre compte qu'elles n'aient pu résister au traitement de plusieurs tonnes de minerai.

Les procédés que nous allons maintenant passer en revue sont dignes d'un plus grand intérêt, car, outre qu'ils reposent sur des bases soigneusement établies, ils peuvent, au moins quelques-uns, être applicables au traitement des minerais d'or ou au raffinage de ce métal à l'aide des solutions aurifères.

Traitement électrolytique des minerais d'or. — Les deux méthodes indiquées ci-dessous ne sont encore qu'à l'état d'essai pour le traitement électrolytique des minerais aurifères, mais elles sont un premier pas vers la solution heureuse de ce problème récemment résolu de la façon la plus complète par Siemens et Halske et par Wohlwill, ce dernier ayant surtout contribué au raffinage de l'or par l'électrolyse de solutions de trichlorure d'or.

1° *Procédé et appareil Molloy.* — Dans le procédé Molloy, qui date des années 1884 et 1887, le minerai d'or à traiter est introduit dans un vase à décomposition G (fig. 288) au moyen d'une

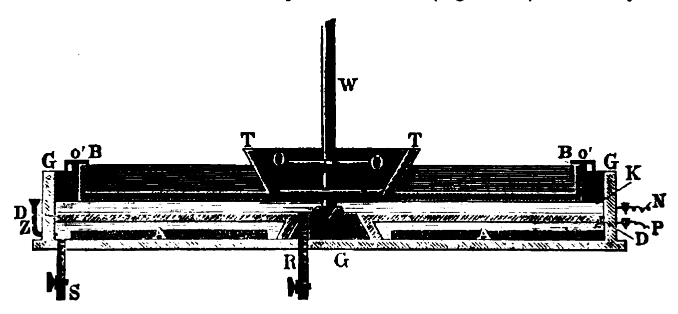


Fig. 288. — Appareil de Molloy pour le traitement électrolytique des minerais aurifères.

trémie T fixée dans la cuvette B. Celle-ci peut être mise en rotation à l'aide de l'arbre W et elle est suspendue à ce dernier au moyen d'une pièce ayant la forme d'une croix; elle flotte en même temps sur une couche de mercure K qui sert de dissolvant pour l'or et en même temps d'électrode négative.

A l'aide de l'agitateur O, également fixé sur l'arbre W, les particules de minerai sont poussées entre le fond de la cuvette et le mercure et sont ainsi obligées, par la rotation de la cuvette, en parcourant en spirale la surface du mercure, d'arriver jusqu'à l'espace annulaire qui se trouve entre la paroi du vase G et le bord de la cuvette. Elles sont alors maintenues en mouvement par les agitateurs *o'* adaptés sur le bord de B, pour être finalement projetées par-dessus le bord du vase G. Le mercure repose sur un diaphragme D, s'adaptant exactement à la paroi du vase G et au coussinet de l'arbre W ; ce diaphragme peut être en argile, en cuir, en ciment ou en toute autre matière convenable.

Les anodes A, adaptées sur le fond du vase G, sont constituées par des plaques de charbon ou de plomb et l'intervalle compris entre ces plaques et le diaphragme est rempli de sable. Les tubes Z et S, représentés sur la figure, servent à l'introduction et à l'évacuation de l'électrolyte, celui-ci pouvant être, soit de l'acide sulfurique étendu, soit une lessive de soude, soit enfin une solution d'un sel de soude. Le tube R sert à l'évacuation du mercure et les bornes N et P à établir les connexions avec les câbles amenant le courant électrique dans l'appareil.

2° *Procédé Stolp.* — Parmi les appareils imaginés par cet inventeur pour le traitement électrique des minerais d'or, nous signalerons celui représenté par la figure 289. Dans cet appareil, l'anode est constituée par un cylindre C placé verticalement et pouvant être animé d'un mouvement de rotation autour de son axe W ; ce cylindre est fermé aussi bien en haut qu'en bas, et à sa partie inférieure, il est muni d'une pièce H ayant la forme d'un tronc de cône. La fermeture supérieure consiste en un cône G, dans lequel on a disposé un entonnoir F. Le minerai, qui est introduit dans l'appareil au moyen de cet entonnoir, glisse lentement avec la solution de chlorure métallique le long des parois du cylindre rotatif. Un diaphragme D et une cathode en tôle de cuivre E complètent l'appareil.

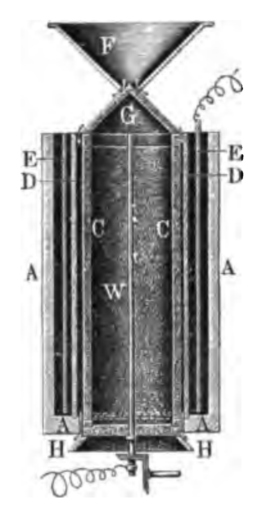


Fig. 289. — Appareil de Stolp pour le traitement électrolytique des minerais aurifères.

D'après Borchers, ce procédé de préparation électrolytique de l'or renfermerait quelques bonnes idées, mais, à cause de l'usure rapide des anodes, dont le prix est du reste élevé, il ne donne que des résultats tout à fait médiocres.

Comme dans l'appareil Cassel, on doit remarquer que pour obtenir 1 kilogramme d'or, on doit faire passer à travers l'électrolyseur environ 100 000 kilogrammes de matière stérile et souvent très dure, de sorte que les plaques sont rapidement mises hors d'usage.

Raffinage électrolytique de l'or. — L'affinage de l'or au moyen de l'électrolyse a acquis depuis quelques années un grand développement, car le métal déposé dans ces conditions possède une grande pureté et on le recueille presque en totalité au cours d'une même opération. Dans cette opération, le capital immobilisé est toujours considérable; aussi cherche-t-on à le diminuer dans la mesure du possible. On augmente même la densité du courant au point de préparer le métal à l'état grenu ou cristallin et quitte à le refondre ensuite, le prix d'une fusion étant, pour ainsi dire, insignifiant, comparativement à la valeur de l'or et à l'économie réalisée. De plus l'or se déposant à l'état pur, il n'y a pas lieu de craindre de trop fortes densités de courant qui, dans l'électrolyse de certains métaux, tels que le cuivre, en particulier, rendent celui-ci impur, en exigeant ensuite un nouveau raffinage.

1° *Procédé Siemens et Halske.* — Le procédé Siemens et Halske, qui donne de très bons résultats, a été essayé sur une assez grande échelle, en Transylvanie, en Sibérie et au Transvaal, où il est utilisé pour retirer l'or des solutions cyanurées concurremment avec les procédés métallurgiques ordinaires.

Le minerai d'or du Transvaal est une sorte de conglomérat de roches quartzeuses réunies par un ciment renfermant de la pyrite; l'or se trouve disséminé dans ce ciment sous forme de grains microscopiques et les cristaux de pyrite eux-mêmes renferment des parcelles du métal précieux soit dans leur masse, soit dans leur voisinage immédiat. La teneur du minerai est assez constante et elle varie de 15 à 20 grammes d'or à la tonne.

On extrait d'abord mécaniquement le minerai à l'aide des procédés ordinaires d'amalgamation, de manière à retirer du minerai toutes les parcelles un peu grosses. La boue restante est soumise à un traitement par le cyanure de potassium qui dissout l'or; cette dissolution s'effectue à la faveur d'une oxydation, d'après la réaction chimique suivante :

$$2Au + 4CyK + O + H^2O = 2KAuCy^2 + 2KOH.$$

Cette oxydation s'opère sous l'influence de l'oxygène de l'air en solution dans l'électrolyte. L'électrolyse s'effectue au moyen d'une

cathode en plomb, ce métal se laminant facilement ; l'or y adhère fortement et la séparation est aisée, puisqu'il suffit de faire fondre le mélange des deux métaux et de le soumettre ensuite à la coupellation. Comme anodes, on se sert de fer, et celles-ci sont entourées de toiles destinées à retirer le bleu de Prusse formé, lequel provient de la production de ferrocyanure dont la teneur dans la solution ne peut donc pas augmenter; les anodes durent très longtemps et leur usure est proportionnelle à la quantité d'électricité qui traverse l'appareil.

Les cuves d'électrolyse sont en bois et disposées de telle façon que le liquide sorte d'une cuve par la partie supérieure et arrive dans la suivante en passant entre les deux, dans une double paroi ménagée à cet effet. Les anodes sont suspendues à de petits triangles en fer, les cathodes également, mais ces dernières sont en trois séries et formées de bandelettes de 4 centimètres de largeur et de 1 mètre de longueur (fig. 290). Chaque appareil a 7 mètres de longueur, 1 mètre de largeur et 1 mètre de hauteur ; il est divisé en compartiments de 55 centimètres. Sur les parois des cloisons, on a perforé des trous que l'on remplit de mercure et par où se font les connexions. Chaque compartiment renferme cinq anodes et six séries de cathodes.

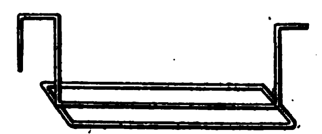


Fig. 290. — Support de cathode de l'électrolyseur Siemens et Halske.

Quant à la densité du courant, elle est de 0,5 ampère par mètre carré d'électrodes avec une tension aux bornes de 2 volts ; tous les mois, les cathodes usagées sont changées et remplacées par des neuves, sans qu'il soit nécessaire pour cela d'arrêter momentanément l'opération. Le plomb contient de 2 à 12 p. 100 d'or. On l'enrichit en le soumettant à une sorte de liquation et pour cela, on le fait fondre à une aussi basse température que possible ; le plomb pauvre s'écoule et il reste un alliage aurifère très riche qui est encore une fois fondu, puis coupellé. L'or obtenu contient de 89 à 90 p. 100 d'or, avec une faible quantité de plomb et d'argent.

La valeur de l'or extrait au Transvaal correspond à peu près, annuellement, à 250 millions de francs. Le procédé électrolytique est employé par 24 Sociétés, utilisant une puissance d'envi-

ron 455 chevaux avec 44 machines. L'or extrait représente environ 85 p. 100 de l'or total.

A l'Exposition de Paris de 1900, le Gouvernement du Transvaal avait installé une exploitation complète de minerai d'or, et la valeur du métal précieux extrait journellement était de 200 francs environ; l'opération s'y effectuait à l'aide des procédés actuellement en cours aux mines de Johannesburg, dans le Transvaal.

2° *Procédé Wohlwill.* — Le procédé Wohlwill pour le raffinage de l'or par le courant électrique semble être l'un des plus parfaits, car il permet d'obtenir jusqu'à 99,98 p. 100 du métal précieux pur. On a récemment installé, dans l'Hôtel de la Monnaie de Philadelphie, des ateliers permettant de traiter les solutions d'or par cette méthode et les résultats ont été des plus satisfaisants. L'installation comprend une dynamo donnant un courant de 600 ampères sous 6 volts. On peut la régler en agissant sur le champ de l'excitation, de manière que l'intensité du courant varie entre 100 et 600 ampères.

Le bain à électrolyser se compose d'une solution de trichlorure d'or contenant 30 grammes d'or par litre et renfermée dans des récipients de dimensions suffisantes, de manière que l'opération puisse s'effectuer toujours dans de bonnes conditions.

Pour chaque bain, on utilise douze anodes non complètement plongées juqu'au fond, et treize cathodes formées de feuilles d'or très minces ; les électrodes sont distantes l'une de l'autre de 1,5 pouce.

A l'usine de Philadelphie, on utilise actuellement sept de ces récipients qui, grâce à des tubes convenablement chauffés au moyen de vapeur, sont maintenus à une température variant entre 50° et 55°. Les sept éléments sont associés en tension avec les différentes plaques en parallèle. Ces plaques livrent passage à un courant de 100 ampères sous 4,7 volts environ, variable avec la température et le degré de concentration du bain.

La dissolution uniforme des électrodes positives et le dépôt de la mince couche d'or se produisent seulement lorsque l'électrolyte circule dans le récipient. L'affinage de l'or, d'après le procédé en question, revient à un prix relativement bas, et cela à cause de la faible quantité d'énergie exigée par l'opération et aussi à cause de

la minime surveillance qu'il y a lieu d'exercer. L'acide employé pour les bains coûte 1 franc pour 1 000 onces de métal et l'installation actuellement en service peut produire 50 000 onces d'or raffiné par semaine.

Le procédé Wohlwill présente encore d'autres avantages : il permet notamment de recueillir avec facilité les autres métaux précieux qui toujours accompagnent l'or brut. C'est ainsi, par exemple, qu'il permet de recueillir le platine, qui est généralement perdu par l'application des autres procédés ; en effet, ce métal se dissout en même temps que l'or, mais il ne se dépose pas sur la cathode. Par suite, lorsqu'on juge le bain suffisamment riche en platine dissous, on précipite l'or au moyen d'une solution d'acide sulfureux, puis on effectue la séparation du platine en le faisant passer à l'état de chloroplatinate d'ammoniaque.

Quant à l'argent qui peut se rencontrer dans l'anode, il ne gêne en rien l'opération lorsqu'il n'existe dans la solution qu'en faible quantité, car il tombe au fond du bain et passe à l'état de chlorure d'argent. Cependant, si l'anode en contient plus de 5 p. 100, le métal se dépose sur les électrodes négatives et il est indispensable de le faire disparaître de temps en temps au moyen d'une raclette. Lorsque l'or brut renferme une certaine quantité de cuivre, il en est de même ; mais si la proportion de ce métal est trop forte, il faut renouveler fréquemment l'électrolyte. Le procédé en question n'est plus alors aussi avantageux que dans les cas précédents, car il occasionne une dépense d'énergie et de produits supérieure à celle exigée par la dissolution pure.

3° *Procédé Kendall.* — M. Kendall a fait récemment breveter un procédé électrolytique qui permet d'extraire l'or contenu dans les solutions de cyanure et qui consiste à faire d'abord filtrer lentement la solution diluée de cyanure obtenue par le lessivage des minerais d'or, à travers une masse de charbon dur concassé qui enveloppe le vase poreux d'un élément électrolytique. Cette masse constitue la cathode d'un circuit ayant une force électromotrice de 15 volts environ, l'anode étant formée par une autre plaque de charbon, disposée à l'intérieur du vase poreux et immergée dans une solution de soude caustique.

Lorsqu'on fait passer le courant à travers la solution, les cyanures s'électrolysent, le cyanogène se porte dans la solution de l'anode et le métal précieux se dépose sur la cathode. Lorsqu'on a ainsi réuni une quantité suffisante de métal, on enlève les solutions et l'on remplace la plaque de charbon qui avait servi primitivement d'anode par une autre plaque; cette dernière, également en charbon, est argentée et revêtue d'une couche de plombagine. On change alors le sens du courant, et l'on emploie comme électrolyte une forte solution de cyanure de potassium. L'or qui, pendant la première opération, s'était dispersé sur la grande surface de la cathode devenue maintenant anode, se dépose régulièrement, cette fois, sur la cathode métallique que renferme le vase poreux.

4° *Procédé Andréoli.* — C'est encore par l'électrolyse des solutions cyanurées d'or que l'on raffine ce métal par le procédé Andréoli, mais ici, les cathodes sont constituées par du plomb recouvert d'une couche de peroxyde de plomb déposée électrolytiquement. Les anodes sont constituées par du fer. Pour pouvoir enlever rapidement les cathodes du bain une fois qu'elles sont recouvertes d'une quantité d'or suffisante et les remplacer par des neuves, on se sert du dispositif suivant : tandis que les anodes sont suspendues par l'intermédiaire de conducteurs métalliques qui les mettent en communication avec le pôle positif de la source d'électricité, les cathodes s'appuient sur le fond de la cuve d'électrolyse où se trouve une couche de mercure qui les met directement en contact électrique avec le pôle négatif de la source. Elles peuvent ainsi être établies dans le circuit ou en être enlevées très rapidement.

Pour extraire l'or déposé sur les anodes de fer, on plonge celles-ci dans un bain de plomb fondu : l'or se dissout dans ce métal et lorsque celui-ci est assez riche en or, on le soumet à la coupellation. Le peroxyde de plomb qui recouvre les anodes a pour avantage, d'après l'inventeur, de ne pas souiller l'électrolyte; quant aux cathodes de fer, elles présentent également un grand avantage : celui de pouvoir servir indéfiniment ou du moins pendant un nombre très grand et presque illimité d'opérations.

Séparation électrolytique de l'or et de l'argent. — La séparation électrolytique de l'or et de l'argent a donné, dans ces dernières années, de si bons résultats qu'elle a, dans un grand nombre d'usines, remplacé l'affinage par l'acide sulfurique. Aux usines de la « Saint-Louis Smelting and Refining Company », dans les Etats-Unis, l'affinage électrolytique existe depuis plus de quinze ans et l'argent aurifère à affiner contient 5 millièmes d'or. Le métal est d'abord coulé en plaques-anodes, tandis que les cathodes sont formées de lames minces d'argent fin. Les électrodes sont suspendues dans des caisses en bois rendues étanches au moyen de cire minérale, et chaque caisse est partagée en 7 compartiments, de façon à former 70 bains, le nombre des caisses étant de 10 ; chaque bain contient 4 paires d'électrodes.

La tension s'élève dans chaque bain à 1,5 volt et la densité est de 350 ampères par mètre carré; le courant est fourni par une dynamo de 200 ampères sous 110 volts et les plaques-anodes sont enveloppées dans des sacs de toile de coton. Au début, l'électrolyte se compose d'eau avec 0,10 p. 100 d'acide nitrique, et plus tard d'une solution très faible de nitrate d'argent.

Les plaques-anodes sont détruites au bout de trente à quarante heures ; l'or se rassemble dans les sacs de coton et l'argent dans les caisses filtrantes. Le schlamm d'or est retiré des sacs une fois par semaine, tandis que l'argent est enlevé des caisses chaque soir ; dans ce but, ces dernières sont retirées des bains et vidées l'une après l'autre dans une caisse filtrante particulière amenée près de chaque bain.

Comme le schlamm d'or contient encore une certaine quantité d'argent, on le fait bouillir avec de l'acide nitrique, puis on le lave, on le dessèche et on le fait fondre avec du sable ou du borax. L'or ainsi obtenu a une teneur en fin de 999 millièmes. Les cristaux d'argent obtenus sont lavés dans la caisse filtrante où ils ont été recueillis, puis desséchés par un courant d'air ; le métal obtenu est exempt d'or après ce traitement et contient 999,5 millièmes environ de fin.

Avec ces dispositifs, l'usine en question peut traiter par jour de vingt-quatre heures environ 33 000 onces soit 933 kilogrammes d'argent aurifère. Dans l'affinerie de Pittsburgh, qui est semblable à

celle de Saint-Louis, on traite un or ayant une teneur de 5 millièmes également de ce métal. L'alliage est coulé en plaques de 25 centimètres de largeur, sur 40,6 centimètres de longueur et 32 millimètres d'épaisseur. Le chauffage se fait au gaz naturel et l'on peut, de la sorte, affiner journellement environ 1 244 kilogrammes d'argent aurifère avec une dépense de force de 20 chevaux.

Extraction de l'or et de l'argent des résidus métalliques, par la méthode de Dietzel. — Il est facile de récupérer par électro-

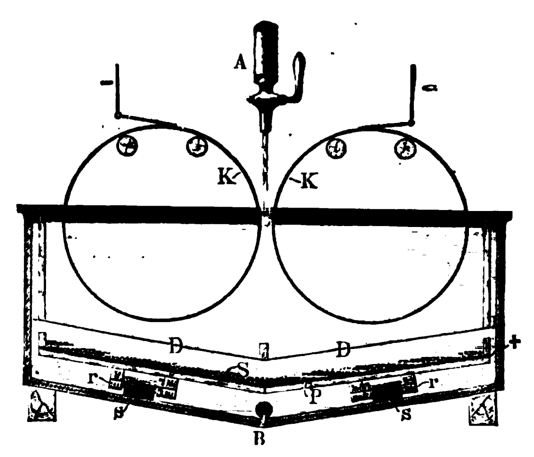


Fig. 291. — Appareil de Dietzel pour l'extraction électrolytique de l'or et de l'argent des résidus métalliques.

lyse le cuivre et les métaux précieux contenus dans les résidus de toutes sortes, bijoux, galons, montres, etc. en employant le procédé de Dietzel. Pour cela, on se sert, comme électrolyte, d'une solution de nitrate de cuivre légèrement acide ; les métaux, sauf l'or et le platine, se dissolvent à l'anode ; l'argent est ensuite précipité par le cuivre et ce dernier se dépose à la cathode.

L'électrolyseur utilisé à cet effet (fig. 291) se compose d'une cuve D D munie d'un double fond P en matière non conductrice et sur lequel on place l'alliage S coulé en plaques de 3 à 8 millimètres, auxquelles le courant est amené par un fil de platine.

L'alliage obtenu par la fusion des objets de toutes sortes a une

composition très variable qui répond cependant généralement à la composition moyenne suivante :

Cuivre	40 à 65 p. 100.
Argent	22 à 50 —
Or	5 à 7 —
Zinc, plomb, étain.	5 —
Cadmium, platine, nickel.	traces.

Le résidu anodique contient de l'or, du platine, de l'acide stannique, du nitrate basique d'étain, du bioxyde de plomb. Les boues sont traitées par l'acide nitrique étendu, à l'ébullition ; puis, on dissout le résidu dans l'eau régale, on sépare par filtration l'acide stannique, le chlorure de plomb et le peu d'argent qu'il contient à l'état de chlorure ; dans la solution, on précipite l'or par le sulfate ferreux, puis le platine par le fer ou le chlorhydrate d'ammoniaque.

La densité de courant employée est de 1,8 ampère par décimètre carré et la tension aux bornes de 2,5 à 3 volts ; le liquide que l'on utilise comme électrolyte est peu conducteur ; il renferme de 2 à 5 p. 100 de cuivre et de 0,05 à 0,4 p. 100 d'acide libre. Il s'écoule, chargé d'argent, par la partie inférieure de l'appareil et revient, désargenté, à la partie supérieure de l'électrolyseur. Au sortir de l'appareil, il se rend dans une série de sacs à double fond percés de trous, renfermant au centre des barres de cuivre et sur les côtés, de la tournure. Le liquide cède alors son argent qui se trouve remplacé par une quantité équivalente de cuivre.

Ce procédé est utilisé par Allgemeine Gold und Silber-Scheide Anstalt de Pforzheim (Allemagne) qui traite ainsi environ 60 kilogrammes d'alliage par jour. Le prix de revient du traitement est de 1,25 fr. environ par kilogramme de matière traitée.

Extraction électrolytique de l'or de la mer. — La mer étant en contact avec un grand nombre de roches qu'elle désagrège et dont elle dissout les éléments grâce aux sels alcalins qu'elle renferme, on conçoit facilement qu'elle peut contenir un grand nombre de substances dont l'extraction pourrait, dans certains cas, être avantageuse. Ce serait principalement le cas où elle contiendrait des corps rares, des métaux précieux tels que l'or, l'ar-

gent ou la platine. Or, c'est précisément ce qui arrive : les *sels d'or* existent en quantité appréciable dans l'eau de mer et, d'après les dosages de Sonstadt, on en trouverait environ 0,05 gr. par tonne d'eau de mer.

En 1898, une Compagnie se constitua à Lubeck, aux Etats-Unis pour entreprendre une exploitation de ce genre ; les procédés alors employés furent tenus soigneusement secrets ; tout ce que l'on sait, c'est que les périodiques de cette époque affirmèrent que les bénéfices de l'exploitation devaient atteindre le chiffre de 600 francs par an (!) pour une mise de fonds de 250 000 francs environ.

Malgré cet insuccès du début, de nouvelles tentatives ont été faites dans le même but et, d'après M. Albert Nodon, l'idée est des plus ingénieuses en elle-même et il semble très possible d'en tirer un réel profit industriel.

Pour arriver à ce résultat, on pourrait, suivant cet auteur, creuser directement le sable de la plage pour en faire des bacs d'électrolyse et il serait facile de les rendre étanches à l'aide de ciment armé qui résiste parfaitement à l'eau de mer, et dont le prix d'établissement est peu élevé. Les électrodes seraient accrochées et suspendues verticalement dans les bassins, à l'aide de barres en fonte constituant une sorte de grillage au-dessus de ces bassins. D'après les calculs de M. Albert Nodon, on pourrait donner aux cuves une profondeur de 2 mètres et une largeur de 10 mètres. En disposant une cloison tous les 40 mètres, et en réunissant en batterie 100 cuves semblables, on pourrait recueillir 12,5 grammes d'or par heure.

En disposant les électrodes à 1 centimètre de distance les unes des autres, il circulerait pendant douze heures un volume de 3 000 mètres cubes d'eau de mer dans les 100 bacs électrolyseurs, pour une dénivellation moyenne de deux mètres, due à la marée. Chaque tranche liquide parcourrait la longueur de 10 mètres d'une électrode dans un espace de temps de deux à trois minutes environ et l'on peut admettre que dans ces conditions, la petite quantité d'or renfermée dans cette tranche liquide serait déposée à la surface de la cathode sous l'action de l'électrolyse, pour une densité de courant suffisante par unité de surface. L'intensité nécessaire pour

obtenir cet effet serait d'environ 5000 ampères et sa force électromotrice de 2,5 volts.

Par ce procédé, on pourrait produire journellement 150 grammes d'or environ, la journée étant comptée à raison de douze heures de travail; on ne compterait le prix du gramme qu'à raison de 3 francs pour tenir compte des frais de traitement chimique qu'il faudrait lui faire subir pour le purifier. On atteindrait un total brut de vente annuelle de 160000 francs environ. Les frais annuels étant de 60000 francs (ce chiffre établi en tenant compte de l'achat du terrain, de la construction des bassins et barrages, vannes, de l'achat de tout le matériel nécessaire à l'exploitation, des salaires du personnel, etc.), le bénéfice net ressortirait à 100000 francs par an.

Dans ce calcul, il n'est nullement tenu compte du prix de vente de l'argent contenu dans l'eau d'électrolyse, ni du platine qui peut de même s'y rencontrer, de sorte que les bénéfices pourraient encore s'annoncer supérieurs à ceux indiqués.

Malgré le caractère un peu superficiel de cet exposé, il est facile de juger que l'exploitation aurifère de l'eau de mer, sagement conduite, pourrait donner, dans un grand nombre de cas, des résultats intéressants par suite de sa valeur industrielle très réelle.

Dépôts électrolytiques d'or. — L'or étant un métal d'un prix très élevé, on conçoit aisément que les dépôts galvaniques que l'on cherchera à effectuer sur des métaux moins précieux que lui, seront beaucoup moins nombreux que ceux d'argent ou de cuivre. Le grand avantage de l'or sur les autres métaux, au point de vue qui nous occupe, est de pouvoir être étendu en couches de très faible épaisseur. C'est ainsi que pour recouvrir un kilogramme de fil mesurant 16 kilomètres de longueur, il suffit généralement d'un gramme d'or.

La plupart des bains de dorure galvanique sont constitués par du cyanure d'or dissous dans un excès de cyanure de potassium. Le bain Watt se compose de 2,23 grammes d'or dissous dans de l'eau régale constituée par 2 parties d'acide chlorhydrique et une partie d'acide nitrique ; on évapore à siccité, de façon à obtenir une masse rougeâtre de chlorure d'or et on l'étend de 30 centimètres

cubes d'eau. On ajoute alors à cette nouvelle solution une quantité de cyanure de potassium suffisante pour précipiter tout l'or, on lave le précipité obtenu et on le redissout en y ajoutant du cyanure de potassium. Après une évaporation, on redissout une dernière fois le résidu dans 1,10 litre d'eau environ et l'on termine par une filtration.

Le bain Roseleur se compose de deux solutions différentes, l'une qui sert principalement pour la dorure à froid des grandes pièces et l'autre pour la dorure à chaud. Pour la dorure à froid, on effectue un mélange de 10 litres d'eau distillée, 200 grammes de cyanure de potassium pur, et 100 grammes d'or vierge dissous dans l'eau régale et précipité ensuite par le cyanure de potassium, puis redissous dans un excès de sel. On entretient la richesse du bain en y ajoutant de temps en temps des parties égales de cyanure de potassium et de chlorure d'or.

La dorure à chaud s'effectue à l'aide d'un mélange comprenant 10 litres d'eau distillée, 200 grammes de phosphate de soude cristallisé, 100 grammes de bisulfite de soude, 10 grammes de cyanure de potassium et 10 grammes d'or vierge transformé en cyanure.

Ces formules s'appliquent à la dorure des objets en argent ou en cuivre. Lorsque les objets sont en fer, en fonte ou en acier, il est utile de se servir de chlorure d'or, additionné, comme précédemment, de phosphate de soude, de cyanure de potassium et, de bisulfite de soude, dissous dans un volume suffisant d'eau distillée.

Palladium. — Le palladium peut se substituer au platine dans un grand nombre de cas, quoique son prix soit plus élevé que celui du platine ; mais, comme sa densité n'est que de 11,7 environ, c'est-à-dire presque deux fois moindre que celle du platine, il y a compensation. Le palladium possède du reste la propriété de former d'excellents dépôts électrolytiques.

C'est un métal blanc, doué d'une grande malléabilité, s'oxydant superficiellement à l'air et prenant une teinte bleu d'acier ; son oxyde se décompose à une température assez élevée. Le palladium entre en fusion vers 1500°. Par ses propriétés chimiques, il

semble se rapprocher de l'argent. Il est soluble dans l'acide nitrique et donne un nitrate correspondant à la formule $(AzO^3)^2$ Pd. Il se dissout également dans l'eau régale faible et donne un chlorure déliquescent $PdCl^2$. L'eau régale très concentrée donne un autre chlorure, plus riche en chlore, $PdCl^4$, décomposable par l'eau ou par l'action d'une température suffisamment élevée.

Dépôts électrolytiques de palladium. — Le palladium est principalement utilisé aujourd'hui pour la fabrication électrolytique des réflecteurs paraboliques, au moyen du procédé Cowper-Coles. Jusqu'à ces derniers temps, on avait dû avoir recours pour ces réflecteurs à des miroirs de verre et il n'avait pas encore été possible de fabriquer des réflecteurs métalliques. Les difficultés de fabrication sont en effet très grandes et la plupart des métaux se ternissent à la chaleur de l'arc électrique, source d'énergie lumineuse puissante qui agit aussi par ses rayons chimiques.

Le procédé imaginé par Cowper-Coles consiste à préparer d'abord un moule en verre, dont le côté convexe est taillé et poli en forme parabolique. Sur cette surface, on dépose chimiquement une couche d'argent que l'on polit, puis on place le moule dans un bain de sulfate de cuivre où il sert lui-même de cathode et dans lequel il est en mouvement avec une vitesse angulaire moyenne de 15 tours par minute. On fait alors traverser la solution par un courant électrique : il se produit un dépôt de cuivre qui s'attache à l'argent en formant la surface du réflecteur. Le tout étant ensuite retiré de l'appareil, on plonge le réflecteur dans un bain dont on élève progressivement la température jusque vers 50°. Le miroir se détache du verre par suite d'une dilatation inégale et il ne reste plus qu'à le recouvrir d'une couche mince d'un métal non ternissable à la chaleur, le palladium, pour que le réflecteur puisse être utilisé.

Pour que l'opération précédente s'effectue convenablement, il est nécessaire de nettoyer soigneusement le verre avant de s'en servir et de le décaper avant de le recouvrir de la couche d'argent. On le polit en le frottant avec de l'oxyde de fer pulvérisé et on le décape en le lavant avec une solution ammoniacale à 50 p. 100. Pour déposer ensuite la couche d'argent, on se sert d'une solution

contenant 5 parties de nitrate d'argent, 5 de potasse caustique et 2,5 de glucose. Le nitrate d'argent, d'abord dissous dans l'ammoniaque, est ensuite précipité par la potasse, redissous dans l'ammoniaque et additionné de glucose. Le moule est aussitôt plongé dans cette solution : on obtient ainsi un dépôt d'argent qu'on lave et qu'on sèche en le frottant avec du coton et du peroxyde de fer.

Dans l'appareil qui sert à cette opération (fig. 292 et 293), l'anode est reliée à un bâti par une tige T et elle est formée d'une pièce

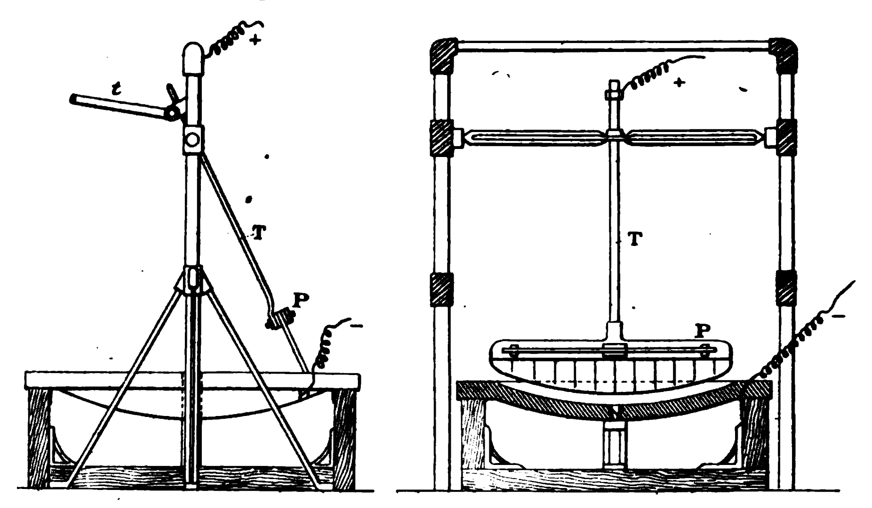


Fig. 292 et 293. — Appareil pour la fabrication électrolytique des miroirs paraboliques recouverts de palladium.

dans laquelle sont fixés, au moyen de plaques en plomb, des charbons taillés de telle façon que l'ensemble de leur section corresponde à celle du miroir à recouvrir. La tige T, supportée par une traverse, est articulée à l'autre extrémité avec une tige attachée à un disque P animé d'un mouvement de rotation. Ce disque porte une fente radiale, dans laquelle le pivot de la tige T est ajusté, de sorte qu'en augmentant ou raccourcissant la distance entre le pivot et le centre du disque, le jeu de la tige est régularisé. Les bornes de contact amenant le courant électrique dans l'appareil sont attachées d'une part à la cuve formant cathode et de l'autre à la tige T représentant l'anode du système électrolytique ainsi constitué.

Pendant l'opération, l'anode est agitée d'un mouvement de va-et-vient d'arrière en avant afin de permettre à la couche de palladium de se déposer régulièrement à la surface du miroir et d'empêcher le dépôt des matières étrangères sur sa surface.

La solution électrolytique de palladium contenue dans le bassin se compose de 0,62 p. 100 de chlorure double de palladium et d'ammonium et de 1 p. 100 de chlorure d'ammonium. Cette solution est chauffée à la température de 24° environ; le courant traversant l'électrolyte a une densité de 0,027 ampère par décimètre carré et une tension aux bornes de 4 à 5 volts. Un dépôt de 0,5 gramme par décimètre carré suffit pour avoir un bon revêtement protecteur.

MM. Delval et Pascalis préparent également des objets palladiés en se servant d'un bain de chlorure de palladium et de pyrophosphate de sodium.

Les réflecteurs préparés par le procédé Cowper Coles présentent un grand intérêt; ils ont jusqu'ici donné d'excellents résultats et ils sont d'un prix inférieur aux anciens réflecteurs. Ils n'ont peut-être pas le même brillant que celui fourni pas les dépôts d'argent, mais ils ne se ternissent nullement à l'air et fournissent une lumière d'une intensité plus constante.

Outre cet usage de première importance, les dépôts de palladium ont pris dans ces dernières années une extension remarquable dans l'horlogerie où ils tendent à se substituer de plus en plus aux dépôts de nickel. La quantité de palladium nécessaire à ces opérations est du reste très faible, car, d'après M. Pilet, il suffirait de 4 milligrammes de ce métal pour recouvrir tout le mouvement intérieur d'une montre de dimensions moyennes.

Un bain de palladium assez employé est le suivant :

Eau	1000	grammes.
Chlorure de palladium.	5	—
Phosphate de soude	100	—
Sel ammoniac	20	—
Borax	10	—

Lorsque les pièces à recouvrir de palladium présentent certaines surfaces d'étain ou de plomb, il est nécessaire de les cuivrer préalablement au bain de cyanure. Les bains doivent en

général être maintenus presque neutres ou plutôt très légèrement acides ; ce détail aurait, paraît-il, une grande importance.

Lorsque le dépôt doit être effectué directement sur le fer ou l'acier, on opère à la température de 60° à 80° ; pour effectuer de la même façon des dépôts sur le cuivre et ses alliages, ou sur l'or, l'argent, et le nickel, on opère à la température de 70° à 80° et l'on obtient ainsi un dépôt d'une remarquable blancheur.

Platine. — Le platine se rencontre presque toujours avec d'autres métaux lourds qui forment avec lui un groupe naturel, au milieu de sables provenant de roches anciennes. Le minerai de platine se compose de grains irréguliers de platine natif, présentant parfois des facettes cristallines ; ces grains sont mélangés à des paillettes brillantes d'osmiure d'iridium, à de l'or, du fer du titane, de la magnétite, du fer et du sable.

Le mode d'extraction habituel consiste à débarrasser d'abord le minerai du sable qui l'accompagne par des lavages répétés, puis à entraîner chimiquement, par l'eau régale et mécaniquement par l'eau ordinaire la plupart des métaux rares qui accompagnent le platine. La liqueur, traitée ensuite par le chlorure d'ammonium, donne un précipité jaune rougeâtre de chloroplatinate d'ammonium, contenant une faible quantité de chloro-iridate d'ammonium. Ce précipité, une fois lavé, séché et calciné au rouge, contitue ce qu'on appelle en chimie la mousse de platine. Pour obtenir des lingots, on fait refondre cette mousse dans un creuset en chaux vive. Cette dernière substance n'a pas simplement pour but de constituer un récipient infusible, mais elle a un rôle chimique très important : elle affine complètement le platine en dissolvant les produits provenant de l'oxydation des métaux étrangers accompagnant le platine.

On obtient ainsi un métal qui, pour être chimiquement pur, n'a besoin que d'être soumis à une lessive à l'eau régale avant d'être ensuite précipité à l'état métallique. Dans ces conditions, le platine possède une teinte blanc grisâtre, il est très mou, très ductile, très malléable et très tenace ; sa densité à l'état fondu est de 21,45.

Le platine a de nombreux usages dans les laboratoires et

dans l'industrie ; on en fait des creusets, des capsules, dès tubes et des cornues pour les réactions qui nécessitent une température élevée ou qui provoqueraient l'attaque de certaines substances telles que le verre ou la porcelaine. On s'en sert également pour fabriquer des alambics destinés à la concentration de l'acide sulfurique et des électrodes servant à la décomposition électrolytique d'un grand nombre de composés minéraux ou organiques.

Extraction du platine par voie électrochimique. — Nous avons déjà indiqué, à propos de l'or et de l'argent, qu'il était possible de séparer le platine de ces deux métaux par l'électrolyse. On peut agir dans le même sens pour séparer le platine de l'iridium et du rhodium, qui l'accompagnent très souvent : il faut pour cela employer une solution acide de chlorure de platine et n'utiliser qu'un courant de très faible densité.

Dans l'affinerie de l'Allemagne du Nord, à Hambourg, on pratique du reste, sur une grande échelle, l'affinage de l'or contenant du platine et d'autres métaux de ce groupe. Comme anode, on emploie les alliages à affiner transformés en plaques et comme cathodes, des lames d'or. L'électrolyte est une solution neutre de chlorure d'or. A la cathode, il se précipite de l'or chimiquement pur, tandis que les métaux du groupe du platine restent comme résidu de la dissolution des anodes : elles tombent au fond du bain sous forme d'un schlamm à teinte noirâtre et on effectue ensuite leur séparation méthodique à l'aide de méthodes comparables à la précédente.

Dépôts électrolytiques de platine. — Les dépôts électolytiques de platine jouent un grand rôle dans l'industrie électrochimique, étant donné que les électrodes généralement employées dans ces opérations doivent être presque toujours inattaquables ; le prix élevé du platine ne permettant pas, dans la majorité des cas, de confectionner des tiges pleines, on a alors recours à un dépôt superficiel qui rend les mêmes services et qui supprime une forte dépense.

L'inconvénient du métal déposé électrolytiquement consiste dans sa trop grande porosité et dans sa forme spongieuse ; il est

toujours à l'état grenu ; aussi est-il très facilement attaqué par le chlore qui, sur le métal poli, n'a pour ainsi dire aucune action.

Jusqu'à présent, on n'a cependant que très peu utilisé les électrodes en métal platiné, car une fois l'attaque par les composants de l'électrolyte commencée, elles deviennent inutilisables; leurs déchets n'ont du reste aucune valeur par rapport à celle de la façon de l'électrode.

Le bain de platinage se compose de chlorure de platine et de pyrophosphate de sodium; on emploie comme anode une tige ou une plaque de platine insoluble ; il faut donc veiller constamment à l'entretien du bain en y ajoutant régulièrement de nouvelles quantités de chlorure.

Le procédé Roseleur, qui est un des premiers utilisés dans les dépôts électrolytiques de platine, consiste à se servir d'un bain répondant à la composition suivante :

Chlorure de platine	10	grammes.
Phosphate d'ammoniaque	100	—
Phosphate de soude	500	—
Eau	10	litres

L'anode est encore constituée ici par une feuille de platine qui reste inattaquée ; le bain doit être utilisé à chaud, avec un courant assez intense. Si l'on a soin de maintenir sa composition constante par l'addition de phosphate ammoniaco-platinique, on obtient de bons dépôts qui donnent surtout des résultats satisfaisants avec le cuivre et ses alliages.

Le procédé Wahl est comparable au précédent, mais il permet d'arriver encore à des dépôts plus réguliers en employant des bains basés sur la dissolution de l'hydrate de platine dans la potasse caustique, l'acide oxalique ou l'acide phosphorique. En additionnant de temps en temps la solution d'hydrate platinique, pendant le cours de l'opération, on assure la constance du bain et les dépôts obtenus sont remarquables par leur homogénéité et leur continuité.

Argent. — L'argent se rencontre assez souvent à l'état natif, à l'état de sulfure ou argyrose, de sulfure double d'arsenic et d'ar-

gent, de sulfure double d'antimoine et d'argent, de chlorure, de bromure et d'iodure d'argent.

Lorsqu'on est en présence de minerais pauvres, la méthode employée consiste essentiellement à faire passer tout l'argent à l'état de chlorure, que l'on dissout dans du chlorure de sodium; l'argent est alors précipité de la solution au moyen d'un métal plus chlorurable que ce dernier.

Le procédé américain consiste à réduire d'abord le minerai en poudre impalpable, ce minerai étant constitué par un mélange de sulfoarséniure et de sulfoantimoniure d'argent mélangé de chlorure d'argent et de métal natif. On mêle le minerai avec du sel marin en petite quantité, puis avec 1 p. 100 environ de pyrite de cuivre grillée à l'air, consistant principalement en sulfate de cuivre, et on piétine le tout par des meules. Il se forme du sulfate de sodium et du chlorure de cuivre qui, par son action sur le sulfure d'argent, donne du sulfure de cuivre et du chlorure d'argent. Ce dernier se dissout dans l'excès de sel marin. On ajoute alors du mercure qui, s'incorporant dans la masse, réduit le chlorure d'argent et donne du chlorure de mercure et de l'amalgame d'argent; le mercure agit donc ici à la fois comme réducteur et comme dissolvant.

Lorsque, au bout de quinze jours, le tout forme une masse solide, on additionne encore le produit de mercure, et cela plusieurs fois, jusqu'à ce qu'on ait employé environ 7 ou 8 parties de mercure pour 1 d'argent à extraire. Après un certain temps on lave à grande eau : l'amalgame reste seul au fond des récipients; on le filtre alors sur des sacs de toile pour en séparer l'excès de mercure, puis on le distille pour en extraire l'argent.

Le procédé Augustin, qui s'applique particulièrement aux minerais formés de sulfure d'argent contenant une assez forte proportion de pyrite de fer et de pyrite de cuivre, consiste à transformer le sulfure en chlorure d'argent, au moyen du sel marin qui, par grillage, permet d'obtenir ensuite ce corps à l'état dissous dans le chlorure de sodium. L'argent est ensuite précipité à l'état métallique par le cuivre.

Quant à l'argent pur, on l'obtient en transformant le nitrate d'argent pur en chlorure d'argent d'où l'on extrait ensuite le métal.

La coupellation, qui a pour but de déterminer le titre exact d'un alliage est fondée sur ce fait que : 1° l'argent maintenu en fusion ne s'oxyde pas à l'air au rouge, tandis que les métaux, tels que le cuivre, en particulier, s'oxydent à cette même température et que : 2° le plomb se combine à cette température avec l'oxygène de l'air pour donner naissance à de la litharge qui, grâce à sa fusibilité, pénètre par imbibition dans les terres poreuses, en entraînant avec elle l'oxyde de cuivre formé, infusible à la température à laquelle s'effectue l'opération.

Traitement électrochimique des minerais et alliages d'argent. — On a souvent cherché à extraire l'argent de ses alliages au moyen du courant électrique, mais on a reconnu que cette opération ne pouvait être effectuée que par voie humide. Hampe, en particulier, qui s'est particulièrement occupé de la décomposition électrolytique du plomb d'œuvre ou plomb argentifère, se servait comme anode de l'alliage lui-même et comme cathode de plomb laminé. L'électrolyte était constitué par une solution d'acétate de plomb, contenant par litre 77gr,92 de plomb et environ 4 p. 100 d'acide acétique cristallisable, le courant électrique étant fourni par deux éléments à ballon de Meidinger. En sept minutes et trente secondes, 680 grammes de plomb furent précipités, l'intensité du courant s'élevant à 0,75 ampère. La surface des anodes était égale à 0,039 m^2 et la densité du courant à 19 ampères par mètre carré.

Ce procédé a été appliqué en grand dans l'État de New-York, ainsi que l'ont fait connaître les publications de Keith. Le plomb d'œuvre était d'abord fondu dans un four à réverbère et coulé en plaques, longues de 61 centimètres, larges de 152 millimètres et épaisses de 3,2 mm.; elles pesaient 4 kilogrammes chacune. Ces plaques, enveloppées dans des sacs de mousseline, formaient les anodes du circuit, alimenté par le courant d'une machine dynamo-électrique. Un liquide préparé en dissolvant du sulfate de plomb dans de l'acétate de sodium servait d'électrolyte. Les vases qui servaient à la décomposition avaient la forme de cylindres de 1,83 m. de diamètre et de 1 mètre de profondeur. Les cathodes étaient constituées par des cylindres en laiton laminé, placés concentriquement dans ces cuves et dont les diamètres allaient en

décroissant de la périphérie au centre. Quant au nombre des cuves, il était de 30 environ, celles-ci étant disposées en série et traversées par conséquent par le même courant.

La tension s'élevait à 2,5 ou 3 volts et l'intensité à 1 000 ampères. La densité du courant, avec une surface d'anode par bain de 51,316 m^2, s'élevait à 20 ampères par mètre carré. Dans une heure, 4 kilogrammes environ de plomb étaient précipités aux cathodes de chaque cuve, de sorte que le traitement d'une tonne de plomb d'œuvre exigeait dix jours. Le plomb se précipitait aux cathodes à l'état dendritique et se rapprochait peu à peu des anodes. Mais, pour éviter que ces dendrites n'établissent une communication métallique entre les anodes et les cathodes, le support des anodes était disposé de façon à pouvoir être tourné; de cette manière, les cristaux de plomb étaient détachés par des racles et se rassemblaient au fond de la cuve. L'or et l'argent restaient dans les sacs de mousseline.

Pour extraire l'argent et les autres métaux nobles contenus dans ce dépôt, on fondait le tout avec du salpêtre dans des creusets au fond desquels on pouvait recueillir ceux-ci sous forme de régules.

Le procédé électrolytique, il faut le reconnaître, est ici bien inférieur à la séparation par voie sèche à l'aide du zinc et c'est pour cela qu'il n'est pour ainsi dire plus employé : la séparation électrolytique marche, en effet, lentement et le traitement du résidu contenant l'argent et l'or est difficile, sans même tenir compte des pertes en lessive inévitables et des opérations accessoires multiples qu'entraîne cette séparation.

Raffinage électrolytique de l'argent. — Parmi les procédés indiqués pour le raffinage électrolytique de l'argent, nous commencerons par étudier celui de Mœbius qui est basé sur le même principe que l'affinage du cuivre, mais dans lequel on opère en solution nitrique.

1° *Procédé Mœbius.* — Les électrolyseurs employés dans ce mode de traitement des solutions d'argent sont des cuves en pitchpin, séparées intérieurement en plusieurs compartiments généralement au nombre de sept et montées par dix en tension. L'électrolyte est

une solution étendue de nitrate d'argent acidulée par un millième d'acide nitrique. Les anodes *a* (fig. 294) sont constituées par des plaques coulées de 20 centimètres de largeur sur 25 de longueur et 5 ou 10 millimètres d'épaisseur. Elles sont placées dans des sacs de mousseline paraffinée B afin d'empêcher l'action de l'acide et elles sont tendues sur des cadres de bois GR également imperméabilisés.

C'est dans ces sacs que reste la partie insoluble de l'anode qui

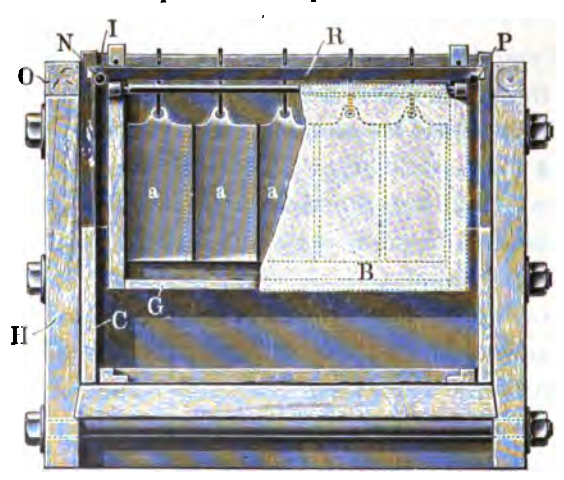


Fig. 294. — Appareil de Mœbius pour le raffinage électrolytique de l'argent (coupe transversale montrant les anodes).

ne peut ainsi se mêler à l'argent; ces anodes sont généralement dissoutes en trente ou quarante heures, la densité du courant étant au début de 3 ampères par décimètre carré. Au fur et à mesure que la teneur en cuivre augmente dans la solution, on diminue cette densité jusqu'à 2 ampères environ et l'on augmente l'acidité jusqu'à 1 p. 100. Suivant le régime, la tension peut varier aux bornes entre 1 et 3 volts; en marche normale elle est de 1,5 volt environ.

Les cathodes *k* (fig. 295) sont généralement au nombre de quatre par compartiment; elles sont constituées par des lames minces d'argent soudées à des tiges de cuivre et sont légèrement huilées pour empêcher l'adhérence de l'argent précipité.

Pour recueillir celui-ci, on se sert d'un cadre animé d'un mouvement de va-et-vient ou d'un jeu de brosses mues verticalement : l'argent est alors détaché et il tombe dans des boîtes

plates dont le fond perforé est fixé d'un côté par une chaînette et de l'autre par une charnière. L'ensemble des électrodes, agitateurs

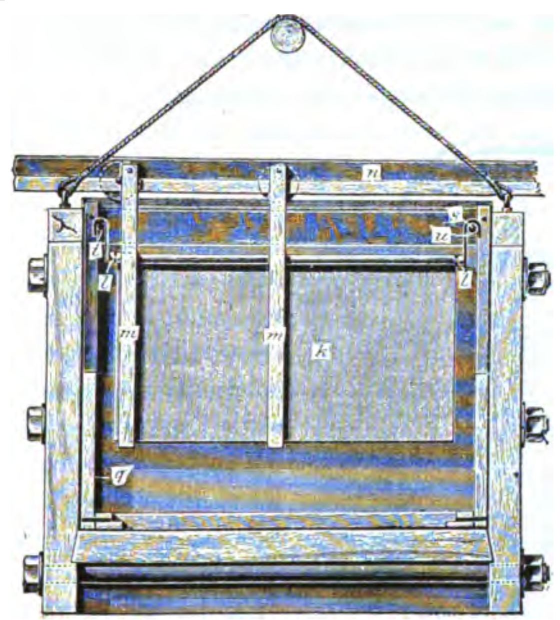


Fig. 295. — Appareil de Mœbius pour le raffinage électrolytique de l'argent (coupe tronsversale montrant une cathode).

et boîtes, est fixé sur un treuil de sorte que pour recueillir chaque jour le métal, il suffit de soulever le tout, de faire tomber la boue égouttée dans une cuve à fond filtrant dans laquelle on la lave. L'argent est ensuite convenablement séché, puis fondu. Il titre environ 999 millièmes.

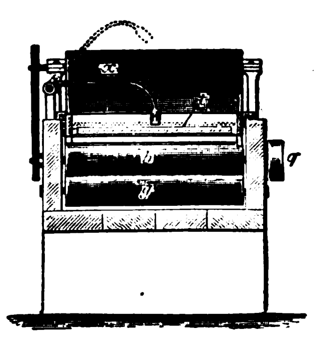


Fig. 296. — Modification de l'appareil de Mœbius (coupe transversale).

Une modification intéressante apportée à ce procédé consiste à remplacer les cathodes par une lame en argent sans fin sur laquelle le métal se dépose et d'où il est ensuite détaché au moyen de racloirs (fig. 296 et 297). Lorsque le bain est très riche en cuivre, on le régénère en employant des anodes en charbon et en faisant usage d'une faible densité de courant, de façon à ne laisser déposer que l'argent; on remplace ensuite les cathodes en argent par

des cathodes en cuivre et l'on augmente alors de beaucoup la densité du courant, de manière à provoquer un dépôt rapide de cuivre.

Ce procédé ne peut s'appliquer qu'à des alliages ne contenant pas plus de 5 à 10 p. 100 de cuivre ; les boues d'affinage de l'argent renferment surtout de l'or, du platine et un peu de peroxyde d'argent, de plomb et d'antimoine.

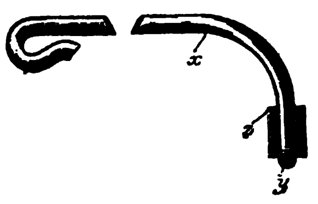


Fig. 297. — Fil de cuivre établissant la communication du conducteur avec les anodes dans la nouvelle disposition de l'appareil de Mœbius.

L'argent obtenu dans ces conditions titre de 999 à 999,5 millièmes et le prix de revient de son raffinage est de 0,35 fr. à 0,55 fr. par kilogramme.

Cette méthode a d'abord été utilisée, en 1886, par une Compagnie de Pittsburgh qui aujourd'hui traite environ 1 100 kilogrammes d'alliage par jour. De nombreuses usines s'occupant également de l'affinage du cuivre traitent aussi les boues résultant de la précipitation de ce métal et emploient le procédé Mœbius plus ou moins modifié.

2° *Procédé Betts.* — On doit à M. Betts un procédé de raffinage de l'argent brut contenant du bismuth qui donne d'assez bons résultats et qui consiste à employer l'alliage comme anode dans une cuve électrolytique, dans laquelle l'électrolyte contient un acide monobasique fort et non oxydant à l'état libre. De cette façon, le bismuth passe dans la solution et il en est ensuite précipité au moyen de plomb métallique. On enlève alors l'excès de plomb résultant de cette opération, et la solution qui en résulte contient uniquement de l'argent.

Pour obtenir le métal pur, il suffit de l'électrolyser d'après les méthodes ordinaires ; on a seulement soin de prendre toutes les précautions nécessaires pour empêcher les arborescences de prendre naissance sur la cathode, celles-ci pouvant ensuite se développer à travers le liquide et, en se dirigeant vers l'anode, modifier le régime d'intensité de l'appareil électrolyseur.

3° *Procédé Borchers.* — Le procédé Borchers est destiné à extraire l'argent d'alliages complexes renfermant principalement, outre ce métal, une certaine proportion d'or et de cuivre.

Au cours de travaux sur la préparation électrolytique des métaux, Borchers a pu constater que, dans un grand nombre de cas, le résidu aurifère provenant de l'affinage des alliages cuivre-or-argent contenait beaucoup d'autres métaux et qu'il réclamait pour son traitement une marche méthodique. Il faut pour cela choisir un électrolyte qui assure la dissolution du cuivre aussi bien que celle de l'argent; on peut alors traiter un résidu ne contenant presque uniquement que de l'or et qu'il est alors facile d'isoler.

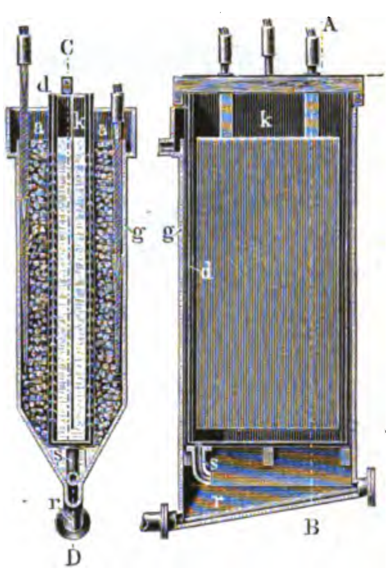


Fig. 298 et 299. — Appareil de Borchers pour le raffinage électrolytique de l'argent (premier dispositif).

Afin de faciliter la dissolution du cuivre pendant l'opération électrolytique, on emploie l'alliage à traiter sous forme de grenaille. L'électrolyte choisi est un acide étendu ou une solution aqueuse de nitrates, parmi lesquels le nitrate de cuivre paraît être le plus convenable. L'appareil représenté par les fig. 298 et 299 et qui a été utilisé par Borchers au cours de ses travaux sur cette question est divisé en trois compartiments: les deux extrêmes *a* renferment les anodes et celui qui est au centre *k* renferme la cathode. L'électrolyte coule dans le compartiment cathodique *k* où s'effectue le dépôt du métal sur une plaque métallique suspendue au milieu du liquide. La plus grande partie de la solution électrolytique est ensuite amenée par le tube S dans la caisse pointue, d'où il monte dans les compartiments anodiques *a*. On règle le courant ascendant de telle façon que seuls les résidus lourds provenant de la désagrégation des anodes puissent le vaincre et tomber à la partie inférieure de l'appareil. Le courant électrique arrive aux anodes au moyen de baguettes faites avec la même matière que les grenailles elles-mêmes.

Dans un autre appareil de forme peu différente, Borchers a

disposé le compartiment cathodique de telle façon qu'il puisse être fermé ; la partie qui regarde les anodes est double et à parois perforées. L'électrolyte est renfermé dans le compartiment de la cathode *k* (fig. 300) et il se répand ensuite par les ouvertures *o* dans le compartiment anodique *a*; il descend à travers les grenailles, monte ensuite dans l'espace libre et se déverse du côté opposé aux anodes. Celles-ci sont toujours constituées par des grenailles dans lesquelles plonge une tige métallique amenant le courant.

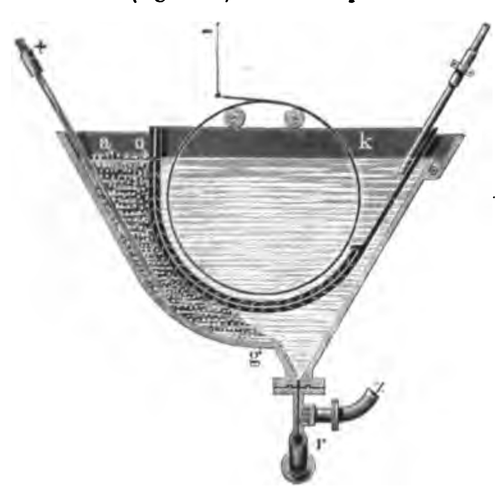


Fig. 300. — Appareil de Borchers pour le raffinage électrolytique de l'argent (deuxième dispositif).

Argenture industrielle. — Avant de donner quelques renseignements pratiques sur les conditions les plus avantageuses à réaliser dans les dépôts d'argent sur des objets métalliques de moindre valeur, nous croyons utile de mentionner ici les résultats obtenus par M. Leduc au cours de ses recherches sur l'électrolyse des mélanges de sels, et qui ont porté principalement sur l'électrolyse de l'azotate d'argent additionné d'azotate de potassium ou d'azotate de cuivre.

En employant des cathodes de 100 centimètres carrés et des anodes de 18 centimètres carrés, on obtient les résultats suivants :

1° Avec addition d'azotate de potassium, que la concentration en azotate soit 0,05 normale ou demi-normale, et un courant ayant une intensité voisine de 1 ampère, on n'observe qu'un déficit insignifiant, 1 dix-millième tout au plus. Avec un bain 0,9 normal en potassium et par suite déci-normal en argent, et un courant de 1 ampère, on obtient un dépôt spongieux qui ne peut du reste être pesé que difficilement; mais si l'on réduit le courant à 0,5 ampère d'intensité, le dépôt redevient cristallin et le déficit est encore inférieur à 1 dix-millième. On peut donc admettre que le

potassium libéré par l'électrolyse réagit complètement et uniquement sur l'azotate d'argent.

2° Avec addition d'azotate de cuivre, les résultats sont à peu près les mêmes, tant que la concentration en cuivre ne dépasse pas la déci-normale; dans ce dernier cas, avec un courant de 1 ampère, la différence des dépôts n'atteint que 1 milligramme sur 27 grammes.

« On voit donc qu'il n'y a pas lieu de se préoccuper outre mesure des quelques millièmes d'impuretés que peut renfermer l'argent considéré comme pur dans le commerce, lorsqu'elles sont constituées par des métaux inférieurs à l'argent dans la classification de Dumas. La présence des métaux supérieurs serait plus fâcheuse. Mais leur proportion n'est jamais très élevée, et leurs équivalents électrochimiques ne diffèrent généralement pas beaucoup de celui de l'argent ; enfin, surtout en vertu de ce qui précède, ces métaux seront éliminés du bain dès les premières opérations où ils seront employés. »

L'argenture industrielle date de 1840 et c'est à Richard Elkington qu'on la doit. Depuis vingt ans, la plupart des brevets primitifs sont tombés dans le domaine public ; mais, étant donnée la valeur de l'argent, il est facile de comprendre que le nombre d'industriels s'occupant de cette opération reste toujours assez limité. En France, c'est principalement la maison Christofle et Cie qui s'occupe de cette industrie, et l'on sait qu'elle a acquis, grâce aux résultats obtenus, une réputation universelle.

La fig. 301 représente une dynamo servant aux opérations électrolytiques d'argenture; ce type de machine, qui était très répandu il y a vingt-cinq ans environ, n'est plus guère employé aujourd'hui à cause de la faiblesse des rendements obtenus. On préfère généralement adopter des types de machines à gros ampérage et pouvant fournir des quantités d'énergie électrique très variables, tout en assurant un bon rendement.

Les auteurs ne sont pas bien d'accord sur la meilleure composition des bains à utiliser dans l'argenture électrolytique. Nous indiquerons cependant la formule suivante indiquée par Rose :

Cyanure de potassium, première qualité. .	500 grammes.
Cyanure d'argent provenant d'argent vierge.	250 —
Eau distillée	10 litres.

L'intensité du courant doit être, autant que possible, voisine d'un demi-ampère par décimètre carré, ce qui correspond à 50 ampères

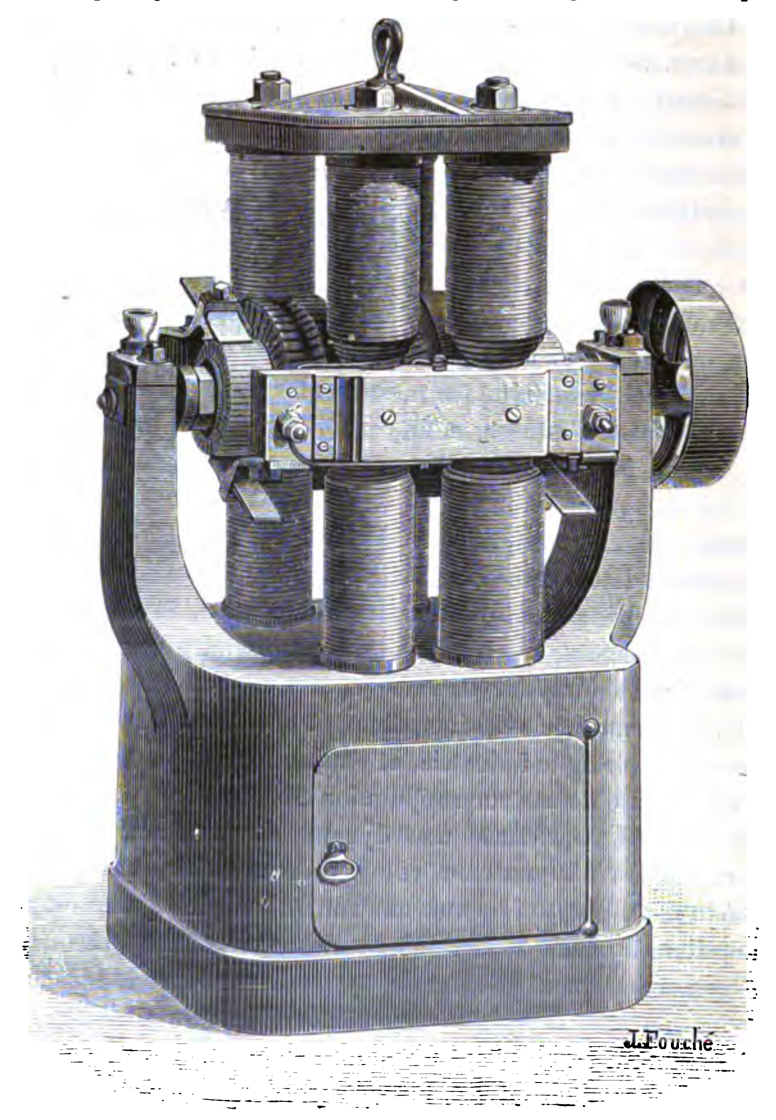


Fig. 301. — Dynamo Gramme (type 1872) employée pour l'argenture industrielle.

par mètre carré des surfaces soumises à l'action du bain; d'après M. Fontaine, une densité plus grande occasionne des piqûres; le dépôt est grenu lorsqu'on diminue la surface à argenter sans

changer l'intensité du courant. Un ampère dépose environ 4,05 grammes d'argent par heure.

Les traités de galvanoplastie donnant en détail tous les renseignements utiles sur cette question, nous nous dispenserons d'insister sur les différentes préparations à faire subir aux pièces avant ou après l'opération électrolytique ; nous nous contenterons simplement de donner quelques indications sur le procédé Christofle qui est le plus utilisé aujourd'hui et le mieux compris, tant au point de vue théorique que pratique.

Une fois les objets à argenter étant dégraissés et décapés pour assurer l'adhérence et la continuité du dépôt, on les porte dans un bain formé d'une solution de cyanure double d'argent et de potassium où ils restent le temps nécessaire à la formation du dépôt d'argent. Afin d'assurer la régularité de celui-ci, on suspend les pièces à des cadres auxquels on imprime un mouvement de va-et-vient et qui servent à amener le courant ; on emploie des anodes solubles en argent.

L'objet sortant du bain possède une teinte mâte ; on lui donne généralement du brillant en le frottant avec des brosses en fil de laiton montées sur tour et en le terminant au moyen de drap imprégné de rouge d'Angleterre ou d'autres poudres à polir.

Comme l'argent a une grande valeur et que, d'un autre côté, il est utile de connaître le poids de métal déposé sur les objets avant de les mettre en vente, on emploie différents dispositifs qui permettent de reconnaître à chaque instant de l'opération quelle est la quantité d'argent déposée et d'arrêter l'électrolyse dès qu'on juge le dépôt suffisant.

L'appareil représenté par la fig. 302 présente cette particularité de rompre automatiquement le courant dès que la quantité voulue de métal a été déposée sur les pièces à recouvrir. C'est une balance, qualifiée de l'épithète « argyrométrique » ne présentant pas de différence sensible avec les balances ordinaires, mais dont un des bras supporte le cadre où sont accrochées les pièces à argenter. Le courant A C B D est amené à ce cadre par l'intermédiaire du fléau, auquel on a fixé une pointe plongeant dans un godet de mercure ; une fois l'équilibre établi, on dispose sur le plateau un certain nombre de poids représentant la quantité

de métal à déposer, en tenant compte, bien entendu, de la poussée du liquide, et l'on met l'opération en marche en faisant traverser la cuve électrolytique par le courant nécessaire au dépôt métallique.

Il est naturel de penser qu'avec un tel dispositif, le fléau bascule et coupe le courant dès que la quantité de métal prévue se trouve déposée sur les pièces à argenter.

Mercure. — Le principal minerai de mercure est le cinabre ou sulfure de mercure HgS que l'on exploite à Almadem, en Espagne, à Idria, en Illyrie et dans le duché des Deux-Ponts en Bavière. La mine la plus importante aujourd'hui est celle de New-Almaden, en Californie.

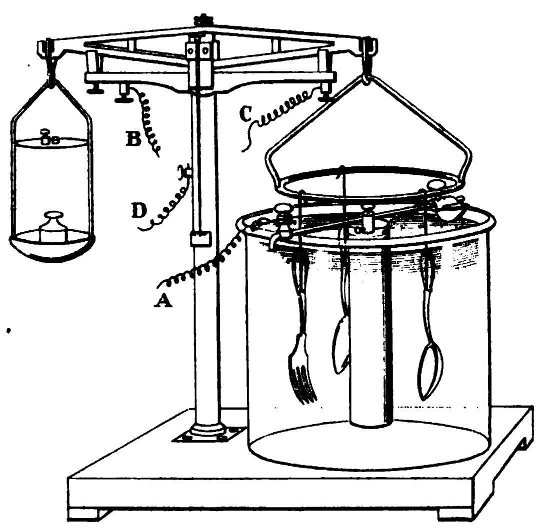


Fig. 302. — Balance argyrométrique.

A Idria et à Almaden, le mercure est extrait du cinabre au moyen d'un simple grillage qui transforme le soufre en gaz sulfureux et qui isole le métal à l'état de vapeurs ; on condense alors ces dernières dans des récipients appropriés. Cette réaction s'effectue d'après l'équation suivante :

$$HgS + 2O = SO^2 + Hg.$$

Dans le duché des Deux-Ponts, où le cinabre est mélangé à une certaine quantité de calcaire, on chauffe le minerai avec sa gangue dans des cornues en fonte munies d'allonges et placées les unes à côté des autres dans un fourneau de galère. Le sulfure de mercure, décomposé par la chaux, donne du mercure métallique, en même temps que du sulfure et du sulfate de calcium :

$$4HgS + 4CaO = 3CaS + SO^4Ca + 4Hg.$$

Comme le mercure ainsi obtenu contient souvent quelques petites impuretés, on le raffine soit par voie sèche en le distillant dans des bouteilles en fer, soit par voie humide au moyen d'acide nitrique étendu d'eau ; dans ce dernier cas, l'acide forme avec le mercure du nitrate mercureux, dont le mercure est déplacé par les métaux étrangers alliés au mercure impur et qui passent à leur tour à l'état de nitrates. On arrive à des résultats semblables au moyen du chlorure ferrique.

Préparation du mercure par électrolyse. — On a cherché, il y a peu de temps, à préparer ce métal au four électrique, mais les essais effectués sur une petite échelle n'ont pas été concluants et ils ont dû être abandonnés. Il serait pourtant utile de trouver un procédé permettant de réaliser en grand la préparation de ce métal autrement que par les méthodes ordinaires. Le mercure, de même que l'étain, voit son importance industrielle croître constamment, par suite surtout de la fabrication en grand des détonateurs au fulminate, de la préparation de nombreux produits chimiques par électrolyse, et du rôle du mercure dans la métallurgie de l'or et de l'argent. La production mondiale, qui n'est que de 3 à 4000 tonnes, diminue de jour en jour et l'on n'arrive qu'avec peine à découvrir des gisements nouveaux. Il y a donc lieu de se préoccuper de perfectionner la métallurgie de ce métal, principalement dans son rendement, afin de pouvoir tirer le meilleur parti des minerais pauvres.

On a déjà plusieurs fois proposé de remplacer par l'électrolyse le traitement métallurgique ordinaire des minerais de mercure qui, outre qu'il occasionne des pertes, est préjudiciable à la santé des ouvriers. L'électrolyse directe des minerais présente, suivant Borchers, les mêmes difficultés que celle des minerais de cuivre, de zinc et d'argent, et si l'on veut se servir ici de l'électricité, il ne peut être question, d'après lui, que de la dissolution chimique, suivie de la précipitation électrolytique du mercure. Le cinabre est très soluble dans les solutions de sulfures alcalins contenant un hydrate alcalin et, de ces dissolutions, le mercure peut être précipité quantitativement.

Siemens et Halske ont proposé le traitement électrolytique du

cinabre en opérant de la façon suivante : le minerai est lixivié au moyen de bromure de sodium, puis la solution est électrolysée dans une cuve à diaphragme, dont le compartiment cathodique renferme la lessive mercurielle et le compartiment anodique, une solution de bromure de sodium ; la cathode est naturellement en mercure et l'anode en carbone ou en platine. Par l'électrolyse, l'élément haloïde est régénéré pour une nouvelle lixiviation. Malheureusement, aucune donnée économique ni de rendement n'a encore été publiée sur ce procédé.

Le métal ainsi préparé contient toujours du zinc, métal volatil entraîné par le mercure pendant la distillation et aussi du plomb. Johnson a substitué au procédé d'affinage à l'acide nitrique, une méthode électrolytique s'effectuant au moyen d'une solution à 4 p. 100 de nitrate de potasse et 17 p. 100 d'acide nitrique ; mais ce traitement ne semble guère répondre à aucune nécessité pratique, ni présenter des avantages sérieux sur les procédés actuels.

Le mercure a de nombreux usages dans les laboratoires et dans l'industrie. A l'état métallique, il est très employé pour la construction des thermomètres, des baromètres et autres instruments destinés à l'enseignement ; dans la préparation électrolytique des hydrates alcalins, il sert à la formation transitoire d'amalgames alcalins. Certaines pièces de frottement constituées par des alliages métalliques contiennent très souvent aussi une certaine quantité de mercure qui adoucit les contacts, à la façon de l'huile ou de la mine de plomb.

L'amalgame de sodium donne avec les sels de chrome, de manganèse, de fer et de cobalt, des amalgames butyreux de ces métaux ; on peut encore les obtenir en électrolysant les sels métalliques, l'électrode négative étant constituée par du mercure.

Mais c'est surtout à l'extraction de l'or et de l'argent qu'est appliquée industriellement la plus grande partie du mercure. Enfin, c'est avec ce métal que sont préparées presque toutes les combinaisons de mercure dont on a besoin en chimie. Le vermillon et le bioxyde de mercure sont très appréciés et très employés ; le bichlorure de mercure, encore appelé chlorure mercurique ou sublimé corrosif, est un désinfectant des plus énergiques : il est très employé en solution à 1/1000 comme antisep-

tique, soit avec de l'alcool, soit avec du sel marin qui empêche la précipitation des albuminoïdes.

Manganèse. — H. Sainte-Claire Deville a obtenu le manganèse en décomposant le carbonate de manganèse par le charbon à la température du rouge blanc dans un creuset réfractaire. On peut également obtenir ce métal en réduisant l'oxyde brun de manganèse par l'aluminium pulvérisé, d'après le procédé Goldschmidt.

Le premier essai de fabrication industrielle du manganèse métallique fut tenté, en 1839, à Scheffield, par Marshal Hath. Le Dr Prieger, de Bonn, obtint, en 1866, du ferro-manganèse à la teneur de 75 p. 100, et, à la même époque, Herderson fabriqua, à Glascow, des spiegels à 20 et 25 p. 100 de manganèse.

Moissan a également obtenu ce métal en faisant agir la température de l'arc électrique sur un mélange de protoxyde de manganèse et de charbon. La réduction s'effectue complètement avec un courant d'une puissance suffisante et l'on obtient le métal presque pur.

M. Gin a fait breveter tout récemment un procédé des plus ingénieux qui a pour but non seulement de produire du ferro-manganèse, mais aussi d'assurer un rendement très élevé de celui-ci en manganèse. Sa méthode de préparation ayant été étudiée en détail dans notre ouvrage sur les fours électriques, nous n'y reviendrons pas.

Préparation électrolytique du manganèse. — Bunsen a obtenu le manganèse en précipitant celui-ci de ses solutions aqueuses avec des densités de courant élevées et en employant le même procédé que pour le chrome ; mais dans ce cas, il est très difficile de dépouiller le métal séparé de la solution adhérente de façon qu'il puisse se conserver inaltéré, même pendant un temps très court. Ce procédé n'est du reste pas applicable industriellement.

Berthelot a montré, dans ses recherches sur les limites de l'électrolyse, que lorsque celle-ci est endothermique, on peut obtenir des produits très différents suivant la valeur de la force électromotrice employée pour la produire. Si l'on considère, en parti-

culier, le sulfate manganeux, on peut imaginer que sa décomposition électrolytique s'effectue suivant l'une des formules suivantes :

$$SO^4Mn + H^2O = SO^4H^2 + O + Mn;$$
$$SO^4Mn + 2H^2O = SO^4H^2 + MnO + 2H + O.$$

Or, l'expérience montre que la plus petite force électromotrice capable d'électrolyser le sulfate de manganèse donne, au pôle positif, du bioxyde de manganèse et, au pôle négatif, de l'hydrogène ; la réaction chimique qui se passe alors serait la suivante :

$$SO^4Mn + 2H^2O = SO^4H^2 + MnO^2 + 2H.$$

Cette décomposition est, en effet, produite par deux éléments zinc-platine dont la force électromotrice correspond à + 38 calories pour chacun, tandis qu'une force électromotrice plus faible est impuissante à la réaliser.

Si l'on dépasse graduellement cette limite inférieure, il arrive un moment où l'on voit apparaître de l'oxygène avec de l'acide sulfurique à l'anode et du *manganèse* sur la cathode. Mais cette dernière réaction ne s'effectue que sous l'influence de la force électromotrice théoriquement prévue, c'est-à-dire correspondant au moins à 120,4 calories, et elle ne supprime pas la première due à la force électromotrice minima. Celle-ci se produit tout d'abord isolément, puis, lorsqu'on accroît l'énergie jusqu'au degré nécessaire pour réaliser la seconde, celle-ci a lieu à son tour, mais sans annuler pour cela la première.

Ces faits prouvent donc, en règle générale, que la force électromotrice qui détermine la limite du phénomène dépend de la somme minima des énergies, qui est une donnée purement mécanique, et en aucune façon de la constitution symbolique, c'est-à-dire de la composition chimique du composé que l'on électrolyse.

Borchers propose de préparer électrolytiquement le manganèse en se servant du même appareil qu'il a utilisé dans la fabrication de l'aluminium, c'est-à-dire constitué par un creuset-anode et une électrode positive mobile en charbon. En soumettant un mélange de fluorures et d'autres sels peu volatils avec de l'oxyde de manganèse à l'action d'un courant électrique ayant

également pour but de maintenir le mélange en fusion, on arrive à produire du manganèse fondu. Mais il est nécessaire cependant d'opérer à une plus haute température que pour l'aluminium à cause du point de fusion élevé du manganèse. En tout cas, il est toujours possible de préparer ainsi des alliages de manganèse et d'aluminium, qui, dans certains cas, peuvent avantageusement servir aux mêmes usages.

Voltmer a également indiqué une méthode de préparation du manganèse consistant à électrolyser des sels haloïdes de manganèse fondus, l'anode étant constituée par un mélange de manganèse et de charbon ; on peut de même ajouter, si l'on préfère, les oxydes de manganèse directement à la masse fondue pendant l'opération électrolytique.

Le procédé de préparation du chrome de la Société Krupp, à Essen, s'applique également à l'électrolyse des sels de manganèse fondus, avec des anodes en ferro-manganèse, remplaçant celles en ferrochrome dans la première préparation.

Usages industriels du manganèse. — Le manganèse a de nombreux usages dans l'industrie métallurgique, car il permet de produire facilement les ferro-manganèses dont nous venons de parler; ces derniers sont très employés dans la fabrication du fer et de l'acier à cause de la propriété qu'ils possèdent de débarrasser la fonte de fer, du silicium et des oxydes qu'y forme le passage de l'air, et de fournir la quantité de carbone nécessaire à la constitution de l'acier.

MM. Troost et Hautefeuille ont du reste établi que le manganèse peut enlever au fer les substances étrangères qu'il contient : 1° parce qu'il dégage une plus grande quantité de chaleur en s'unissant à ces substances : 2° parce que l'oxydation et la scorification des composés de manganèse ainsi produits dégagent plus de chaleur et sont ainsi plus faciles à provoquer que celles des composés correspondants du fer.

Tungstène. — Dans notre ouvrage sur les fours électriques, nous avons indiqué que par le procédé Moissan, il est facile d'obtenir de grandes quantités de fonte de tungstène en traitant un

mélange de 600 parties d'acide tungstique et de 80 parties de charbon de sucre en poudre, dans le four ordinaire, au moyen d'un courant de 900 ampères sous 50 volts.

Zettnow a obtenu du tungstène métallique par l'électrolyse du tungstate de sodium fondu, mais ce tungstène était noirâtre et pulvérulent.

M. Hallopeau est parvenu plus récemment à obtenir ce métal cristallisé en se servant comme électrolyte de paratungstate de lithium, fondu dans un creuset en porcelaine et porté à une température voisine de 1 000°. Les électrodes étaient en platine et l'expérience dura trois heures, l'intensité du courant étant de 3 ampères et la tension de 15 volts environ.

La masse fondue, traitée successivement par l'eau bouillante, l'acide chlorhydrique concentré et une solution bouillante de lithine à 20 p. 100 environ, donne, après un dernier lavage à l'eau chaude, une substance nettement cristallisée. C'est du tungstène mélangé avec une certaine quantité de platine, ce dernier métal provenant des électrodes attaquées par la lithine fondue.

Préparé dans ces conditions, le tungstène se présente sous forme de cristaux opaques, doués d'un très bel éclat métallique et d'apparence prismatique ; le plus souvent, ces cristaux ont la forme d'aiguilles, qui ont quelque analogie avec les aiguilles de silicium.

D'après Borchers, l'électrolyse de solutions aqueuses de sels de tungstène ne donne pas des résultats bien satisfaisants. L'électrolyse des combinaisons de tungstène dissoutes dans des sels fondus, n'aurait également, à cause du point de fusion élevé de ce métal, que peu de chances de réussite, à moins que l'on ne travaille en vue de l'obtention de combinaisons de tungstène et d'aluminium et d'autres composés facilement fusibles.

Il est du reste à remarquer que le besoin de cette fabrication ne se fait pas encore sentir, les méthodes électrothermiques donnant de très bons résultats. Cependant on peut la réaliser, ainsi que M. Gin l'a proposé pour le molybdène, par l'électrolyse du chlorure double de tungstène et de sodium, en prenant comme anode soluble des plaques de fonte de tungstène et comme cathode du tungstène en poudre comprimée et fortement tassée.

Le chlorure double de tungstène et de sodium se fabrique de la même façon que le composé correspondant du molybdène. On obtient par l'électrolyse une masse poreuse et pyrophorique qu'il faut laisser refroidir avant de la manier et qui doit être refondue au four électrique.

On peut obtenir un produit fondu en constituant la cathode par un bain de plomb ; l'alliage obtenu étant chauffé à la haute température de l'arc, les deux métaux se séparent facilement par la volatilisation du plomb.

Il est de même probable que l'on pourrait obtenir du tungstène pur et fondu par l'électrolyse du bioxyde en solution dans le fluorure de calcium fondu ; mais cette méthode n'a pas encore été étudiée, si intéressante soit-elle.

Le tungstène est un métal peu fusible, ainsi que nous venons de le montrer, ayant une densité égale à 1,72 ; sa couleur est blanc d'étain. Le chlore l'attaque en donnant naissance à deux chlorures différents, répondant aux formules Cl^4Tu et Cl^6Tu. Le tungstène n'est oxydé par l'oxygène de l'air qu'à une haute température. Des deux combinaisons oxygénées simples TuO^2 et TuO^3, la dernière, le trioxyde ou acide tungstique, est celle qui se forme le plus facilement ; elle possède un caractère acide. Le tungstène, par sa grande dureté, permet d'obtenir des alliages ayant de grandes qualités : on les emploie principalement pour fabriquer des aciers très durs et pour garnir la partie supérieure des obus.

Chrome. — Le chrome existe dans la nature à l'état de chromate de plomb et de chromite de fer. Le premier de ces corps est la crocoïse ou plomb rouge de Sibérie et le second le fer chromé encore appelé chromite. H. Sainte-Claire Deville a obtenu du chrome métallique en chauffant, à la plus haute température d'un bon fourneau à vent, un mélange intime de chrome et de charbon, dans un creuset de chaux. Moissan a préparé, beaucoup plus récemment, du chrome carburé en réduisant l'oxyde de chrome par le charbon dans son four électrique à tube. Ce carbure, une fois refondu dans le four électrique ordinaire, donne du chrome métallique doué d'une grande pureté.

Le chrome est un métal de couleur gris blanc, se laissant limer

et polir assez facilement et dont le point de fusion est plus élevé que celui du platine. Il présente une grande importance au point de vue industriel, car il sert à la fabrication du ferro-chrome et des alliages de chrome plus ou moins complexes qui sont remarquables par leur grande résistance ; ces derniers sont principalement utilisés dans la préparation des aciers au chrome.

Méthodes de Bunsen et de Borchers pour la préparation électrolytique du chrome. — C'est Bunsen qui a réalisé le premier, en 1854, la préparation du chrome par électrolyse, au cours de travaux sur les rapports existant entre la densité du courant et les résultats à obtenir dans les opérations électrolytiques. En faisant passer un courant d'intensité constante à travers une solution aqueuse de sesquichlorure de chrome, il obtint de l'hydrogène, du sesquioxyde de chrome et du protoxyde de chrome ou du chrome métallique, suivant la section de l'électrode négative.

L'appareil dont il s'est servi pour cette préparation se composait d'une cellule de décomposition dont un pôle est formé par la surface intérieure d'un creuset en charbon rempli d'acide chlorhydrique et placé dans un creuset en porcelaine chauffé au bain-marie. Dans le creuset de charbon, on a placé un petit vase poreux destiné à recevoir le liquide à décomposer, dans lequel plonge une lame de platine étroite servant de deuxième pôle. Le courant peut de cette façon acquérir une grande intensité sur la lame de platine.

Ce dispositif simple permet de réduire avec facilité des solutions de leurs protochlorures, non seulement le chrome, mais aussi le manganèse et un grand nombre de métaux se rapprochant de ces derniers par leurs affinités chimiques.

Si l'on diminue graduellement la densité du courant, il arrive un moment où la réduction du métal cesse et est remplacée par une abondante formation de protoxyde de chrome anhydre. Celui-ci ne peut être, d'après Bunsen, que préparé de cette façon, et en grande quantité ; pour l'obtenir pur, il faut une ébullition prolongée avec l'eau régale.

Borchers, qui a repris les expériences de Bunsen d'une façon un peu modifiée, en vue de l'obtention de grandes quantités de

métal, a conservé la même densité de courant et une grande concentration dans la cellule des cathodes. Il a toujours obtenu les mêmes résultats, avec une densité de courant de 700 ampères environ par mètre carré de surface de cathode.

Il s'est servi pour cela d'un grand récipient en grès rempli d'une solution d'acide sulfureux ou de bisulfite de sodium au milieu de laquelle plongeait une grande plaque de charbon. Au lieu d'un vase en argile rempli d'une solution concentrée de protochlorure ou de sesquichlorure de carbone, il utilisait un sac en toile contenant du chlorure ou du fluorure de chrome délayé en une bouillie épaisse avec de l'acide chlorhydrique et une lame de platine.

En employant un courant ayant une densité de 700 à 800 ampères par mètre carré, le métal se dépose à la cathode sous forme cristalline et il semble se précipiter d'autant plus facilement que la masse est plus épaisse et plus difficilement mobile. Dans ces conditions, la force électromotrice doit être comprise entre 8 et 10 volts.

Préparation industrielle du chrome par électrolyse. — Les procédés aluminothermiques de Goldschmidt s'appliquent au chrome et aujourd'hui, on prépare une grande quantité de métal de cette façon. Cowper-Coles a également obtenu du chrome métallique doué d'une grande pureté en électrolysant une solution de chlorure de chrome à 8,25 p. 100, en opérant à chaud et avec une densité de courant égale à 4,5 ampères en moyenne par décimètre carré. Les deux méthodes qui suivent sont cependant plus intéressantes, car elles peuvent s'appliquer à une préparation en grand du chrome métallique.

1° *Procédé Placet et Bonnet.* — Ce procédé consiste à ajouter à une solution diluée d'un sel de chrome, des sulfates ou chlorures alcalins ou alcalino-terreux, avec quelques substances organiques telles que la gomme arabique ou la dextrine, ces substances étrangères y étant en poids, par rapport au chrome, dans le rapport de 4 à 1. On chauffe cette solution et on emploie une cathode de dimensions telles qu'elle soit beaucoup plus petite que l'anode,

afin d'obtenir sur la cathode où doit se déposer le chrome une grande densité de courant, sans qu'il soit nécessaire pour cela de recourir à une puissance de courant considérable. Dans cette préparation, la tension doit être comprise entre 30 et 40 volts.

Pour préparer des alliages de chrome, il suffit d'ajouter à la solution le sel du métal dont on veut obtenir l'alliage, en choisissant son poids de telle façon qu'il corresponde exactement à celui que l'on désire allier au chrome; un calcul fort simple permet d'arriver à ce résultat. Avec un bas voltage, le métal étranger se dépose seul, comme c'est le cas du fer, par exemple. Au contraire, en employant des voltages plus élevés, on obtient des quantités de chrome de plus en plus considérables, si bien qu'on peut obtenir un alliage à proportions variables. On peut encore déposer le métal à allier en premier lieu au moyen d'un voltage peu élevé, puis déposer la quantité voulue de chrome au moyen d'un voltage plus élevé ; il ne reste plus alors qu'à fondre la plaque ainsi obtenue pour avoir l'alliage désiré.

2° *Procédé des usines Krupp, à Essen.* — Le procédé de la Société Fr. Krupp, d'Essen, s'applique à la préparation des ferrochromes par électrolyse en éliminant de la préparation toute trace de carbone. Dans ce but, on électrolyse les solutions doubles de chrome avec les alcalis ou ses sels haloïdes simples non volatils et on se sert, comme anode, de ferrochrome ordinaire. L'opération doit s'effectuer en utilisant des diaphragmes pour la séparation du compartiment des anodes d'avec celui des cathodes. Le métal précipité à la cathode ne contient pas la plus petite quantité de carbone. Borchers a fait remarquer que si l'on doit opérer sur des sels fondus avec des cellules en argile, le procédé ne peut guère avoir de chances de succès dans l'industrie.

Amalgames de chrome. — Férée a préparé un amalgame de chrome, en électrolysant une solution contenant 160 grammes de chlorure de chrome cristallisé et 100 grammes d'acide chlorhydrique concentré pour 740 grammes d'eau ; l'anode de l'appareil électrolyseur était constituée par du platine et la cathode par du mercure. L'intensité du courant était de 22 ampères et la den-

sité absolue de courant de 0,270. Après lavage et expulsion de l'excès de mercure par compression, on obtenait un alliage répondant à la formule Hg^2Cr.

Cet amalgame est mou, brillant, peu altérable à l'air et, par une élévation suffisante de température, il perd du mercure et s'oxyde. La pression agit également sur lui, car à raison de 200 kilogrammes par centimètre carré, elle lui fait perdre du mercure en laissant un amalgame différent du premier, quant à sa composition et répondant à la formule HgCr. Celui-ci est plus dur que le précédent, sans doute à cause de sa plus forte teneur en mercure ; il est brillant et il s'altère facilement en perdant du mercure.

Les deux amalgames ci-dessus donnent du chrome métallique très friable, lorsqu'ils sont chauffés dans le vide et, si la température de l'opération n'a pas été supérieure à 300°, le métal ainsi préparé est pyrophorique à froid. Il est alors capable de s'enflammer spontanément au contact de l'air en absorbant non seulement de l'oxygène, mais encore de l'azote ; il absorbe de même à froid le protoxyde d'azote et l'acide sulfureux ; mais lorsqu'on le porte à une température élevée, le chrome pyrophorique perd son activité, tandis qu'à une douce chaleur, il est encore capable d'absorber l'azote, l'oxyde de carbone et l'acide carbonique.

Molybdène. — Le molybdène a été obtenu pour la première fois par Wöhler et Usler, il y a près d'un demi-siècle, en réduisant le trioxyde chauffé dans un courant d'hydrogène. Le même oxyde peut aussi être réduit rapidement et facilement par le carbone chauffé électriquement et obtenu aussi en masses fondues, mais contenant du carbone.

Moissan a pu cependant obtenir ce métal, dans ces dernières années, au moyen du molybdate d'ammonium pur réduit en poudre et chauffé au four Perrot pendant une heure et demie. Au bout de ce temps, l'ammoniaque est complètement expulsé et l'on obtient d'abord un oxyde de molybdène, de formule MoO^2, qu'il suffit de soumettre à l'action calorifique d'un arc électrique de 800 ampères sous 60 volts. Le métal ainsi obtenu est exempt de

carbone et, en une heure, il est facile d'en préparer plus d'un kilogramme. Il faut éviter, dans cette préparation, de prolonger la chauffe, parce que le métal rongerait le creuset et donnerait naissance à du carbure de molybdène.

Fabrication électrolytique du molybdène par le procédé Gin. — Le chlorure double de molybdène et de sodium fondu s'électrolyse facilement et permet d'obtenir du molybdène exempt de carbone. On sait que le chlorure Cl^4Mo fond à 194°C., qu'il entre en ébullition vers 270° et que son avidité pour l'eau le rend difficilement maniable. Par contre, la chlorure double de molybdène et de sodium est stable et peu hygrométrique ; son point de fusion est supérieur à 300° et il n'émet pas de vapeurs sensibles au-dessus du rouge.

Pour préparer le chlorure double de molybdène et de sodium, on introduit à l'une des extrémités d'un moufle incliné, en terre réfractaire siliceuse, des fragments de sel marin et, à l'autre extrémité, du carbure de molybdène ou une fonte de ce métal assez carburée pour être facilement granulée. On chauffe jusqu'au rouge sombre et l'on fait passer un courant de chlore qui attaque rapidement le molybdène. La vapeur de chlorure de molybdène réagit à son tour sur le chlorure de sodium qui se colore en brun rougeâtre et se liquéfie rapidement. Le chlorure double s'écoule alors dans un réservoir en fonte émaillée clos et refroidi par une circulation d'eau.

L'électrolyse s'effectue dans un four (fig. 303 et 304) ne présentant pas de différence sensible avec ceux qui servent actuellement dans la fabrication électrolytique de l'aluminium ni avec ceux que M. Gin a imaginés pour la préparation du vanadium et de ses alliages. Il se compose essentiellement d'un creuset en tôle de fer A monté sur roues, dont le fond en cuivre B supporte une couche de molybdénite C (sulfure de molybdène MoS^2), très pure, formant conducteur intermédiaire entre la paroi métallique et la cathode proprement dite qui peut être constituée par du molybdène pulvérulent comprimé ou par un bain de plomb. Cette molybdénite peut être remplacée par du bioxyde de molybdène cristallisé pur, obtenu par l'électrolyse de l'anhydride molybdique fondu. Ce corps aggloméré

est suffisamment conducteur et assez peu fusible pour satisfaire aux conditions à réaliser.

L'anode est constituée par un faisceau E de charbons électriques séparés les uns des autres par un intervalle de quelques centimètres afin de faciliter l'émission des produits gazeux. Les électrodes sont enchâssées dans le plateau creux F contre lequel elles

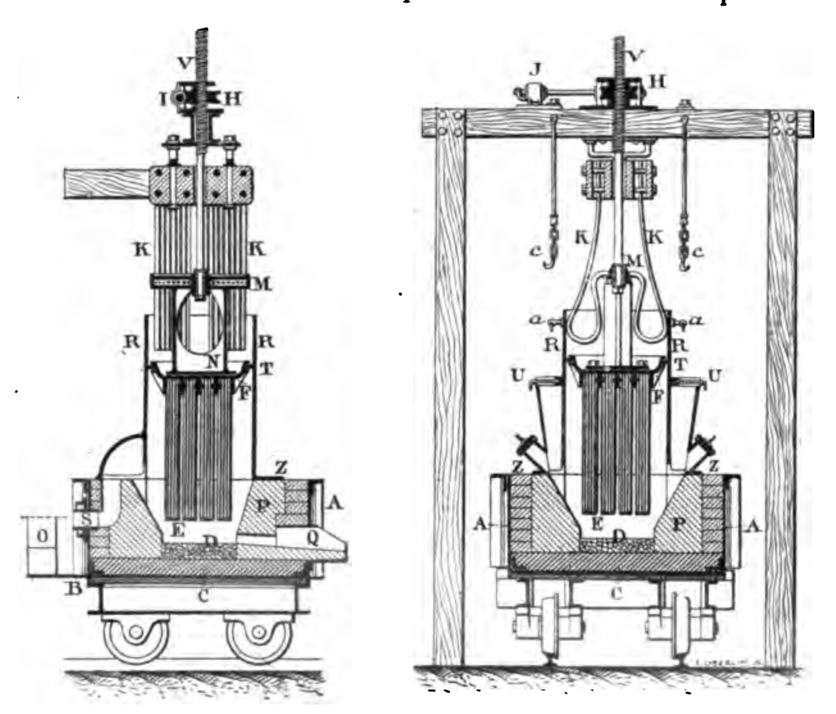


Fig. 303 et 304. — Appareil Gin pour la préparation électrolytique du molybdène.

sont fixées par une coulée de bronze qui assure une connexion électrique parfaite. La suspension et le mouvement ascensionnel ou descendant de l'anode sont obtenus par l'intermédiaire de la vis H, coulissant dans l'écrou I qui est commandé par la vis sans fin V, actionnée par un moteur électrique J.

L'arrivée du courant dans l'anode se fait par l'intermédiaire de la double nappe de câbles souples K, connectés à la partie supérieure avec les conducteurs aboutissant au pôle positif de la dynamo ou au pôle négatif du four précédent, et reliés en M avec la pièce N, fixée par des boulons au chapeau métallique de l'anode.

La cathode est en communication avec le pôle négatif de la dynamo ou avec le pôle positif du four suivant par l'intermédiaire des plaques de cuivre O. L'intérieur du creuset est revêtu d'un garnissage P formé d'alumine agglomérée, comme il sera dit plus loin. Enfin, le creuset porte en Q un trou de coulée pour l'évacuation du métal ou du bain épuisé.

Afin d'éviter l'expulsion des produits gazeux dans l'atmosphère, le creuset est complété à sa partie supérieure par une enveloppe R portant un conduit d'extraction des gaz qui se rendent par l'émissaire S dans le carneau d'évacuation. L'obturation de l'enveloppe est réalisée à la partie supérieure par la garniture en amiante T fixée sur le chapeau de l'anode. L'alimentation du mélange destiné à former le bain électrolytique se fait par les trémies fermées qui sont munies de regards avec tampons U permettant de surveiller la marche de l'opération.

Pour concilier la nécessité de cette enveloppe et la facilité de remplacement des électrodes, M. Gin a adopté le dispositif suivant : quand une électrode est à remplacer, on met en marche le mécanisme d'ascension et, lorsque le chapeau de l'électrode arrive à la partie supérieure de l'enveloppe, il enclanche des verrous qui entraînent l'enveloppe dans le mouvement ascensionnel. Dès que l'ensemble est parvenu à une hauteur suffisante, on accroche les anneaux *a* aux crochets *c* et l'on descend l'électrode, tandis que l'enveloppe reste suspendue.

Lorsque l'électrode usée repose sur le creuset, on la déboulonne et on l'emporte sur le creuset mobile à l'atelier de réparation des électrodes. On amène ensuite une électrode neuve sur un wagonnet à plate-forme basse et on la boulonne sur la pièce N; on relève l'électrode jusqu'à ce que les verrous supérieurs soient enclanchés et que l'on puisse décrocher les chaînes de suspension. On refait le joint avec un peu d'argile et l'on établit la connexion de la cathode avec les convoyeurs du courant; l'opération peut dès lors reprendre son cours.

Pour éviter toute perte de temps, chaque groupe de fours en série doit comporter un ou deux fours de rechange permettant d'effectuer la manœuvre dont nous venons de parler sans interruption du travail.

Le garnissage intérieur des parois du four est constitué par la juxtaposition de briques moulées, obtenues par l'agglomération d'un mélange d'alumine et de fluorure de calcium. Ces briques sont fabriquées en mélangeant intimement 90 parties d'alumine pure et 10 parties de fluorure de calcium en poudre ; on humecte légèrement le mélange avec du goudron chauffé, de manière à lui donner une certaine plasticité ; on comprime ensuite fortement la masse par pression hydraulique dans des moules de forme et de dimensions convenables et l'on soumet les pièces moulées à une cuisson prolongée dans un four à flamme renversée chauffé à la température du rouge vif.

Lorsque le refroidissement est assez lent pour éviter les ruptures, on obtient des pièces résistantes et parfaitement inattaquables par les matières constituantes du bain électrolytique. La partie interne du garnissage est faite avec la même matière pilonnée à la main.

Lorsqu'on désire fabriquer du molybdène pur, l'anode est constituée par un faisceau d'électrodes en carbone et la cathode est formée par un lit de molybdène en morceaux que l'on pilonne pour obtenir une bonne conductibilité et une étanchéité raisonnable. Cette couche pilonnée repose sur une nappe de molybdénite appliquée sur le fond en cuivre du creuset et fortement tassée.

La tension du bain varie entre 9 et 11 volts suivant la densité du courant adoptée et la concentration du bain ; cette densité de courant peut être comprise entre 0,5 et 0,6 ampère par centimètre carré de surface active des anodes. A la cathode, la densité de courant peut être beaucoup plus élevée.

Perfectionnements apportés à ce procédé. — La méthode précédente, bien que très intéressante pour une fabrication limitée de molybdène, présente certains inconvénients résultant de l'appauvrissement du bain au fur et à mesure de la libération du métal. Ceci entraîne une variation du régime de marche et la discontinuité des opérations et du dégagement de chlore qui attaque rapidement les électrodes en carbone et tout le matériel.

Pour remédier au premier de ces inconvénients, M. Gin a pensé que l'on pourrait maintenir le bain dans une concentration à

peu près constante, en y ajoutant à intervalles réglés une quantité convenable de chlorure de molybdène. Mais, comme nous l'avons vu plus haut, ce corps est peu maniable et difficile à conserver. Il faut donc avoir recours à une autre méthode de perfectionnement. Le bain étant constitué par du chlorure double de molybdène et de sodium, on remplace les électrodes en charbon par des anodes formées de plaques en fonte de molybdène obtenue par simple réduction du bioxyde par le charbon.

Pendant l'électrolyse, le chlore dégagé aux anodes attaque celles-ci et forme du chlorure de molybdène qui se dissout dans le bain, de telle sorte que chaque molécule dissociée est remplacée immédiatement par une molécule semblable formée aux dépens du métal des anodes. Dans ces conditions, la tension aux bornes de l'électrolyseur diminue, ce qui est compréhensible, puisque l'on emploie des anodes solubles, et elle tombe entre 5 ou 6 volts suivant les dispositions adoptées.

Dans la fabrication du molybdène ainsi modifiée, le dégagement de chlore étant supprimé, on peut éliminer l'enveloppe et le joint mobile ainsi que les dispositifs d'émission des gaz. Mais dans ces conditions, il n'est pas encore possible de préparer le métal à l'état fondu, car son point de fusion est plus élevé que celui de volatilisation de l'électrolyte ; on obtient un dépôt plus ou moins poreux que l'on détache en bloc de la masse pilonnée qui forme la partie supérieure de la cathode ; il faut ensuite refondre ce métal au four électrique en le soustrayant au contact de l'air.

Les alliages de molybdène peuvent être obtenus par le procédé Gin dans les mêmes conditions que le métal seul ; il suffit de prendre pour cathode le métal que l'on désire allier au molybdène. On pourrait préalablement fabriquer du ferromolybdène riche sans carbone et le couler en employant un bain de fluorure double de molybdène et de calcium. La préparation de ce fluorure double est encore à étudier ; on sait seulement, depuis les expériences de Moissan, que le molybdène brûle dans le fluor en donnant un fluorure volatil, mais l'étude de ce composé de même que celle des fluorures doubles qu'il peut former n'ont pas été poursuivies.

Un perfectionnement plus récent de M. Gin permet de couler le molybdène et de rendre l'opération continue de la façon suivante : la cathode est constituée par un bain de plomb contenu dans la cuvette en sulfure ou bioxyde de molybdène mentionné plus haut. Le métal molybdène, qui est mis en liberté au cours de l'opération électrolytique, se dissout dans le plomb et on peut effectuer l'écoulement de l'alliage tant que celui-ci ne contient pas plus de 18 p. 100 de molybdène, c'est-à-dire lorsque sa composition tend vers la formule $MoPb^2$. Les deux métaux ne paraissent avoir du reste qu'une faible affinité l'un pour l'autre, et on les sépare facilement en chauffant la masse au four électrique sous un bain d'alumine pure ; le plomb distille et il reste du molybdène pur que l'on peut couler facilement en lingots, en prenant toutefois quelques précautions afin qu'il ne brûle à l'air que la plus petite quantité possible de métal.

Applications industrielles du molybdène. — La fabrication électrolytique du molybdène permettra sans doute de répandre avantageusement les applications de ce métal qui rend déjà tant de services à l'industrie par suite de ses propriétés intéressantes.

C'est surtout la métallurgie qui se ressentira de la production en grand de ce métal, principal pour la désoxydation du fer saturé d'oxygène dans la première méthode du procédé Bessemer. Le molybdène présente sur le manganèse et l'aluminium employés jusqu'ici dans ce but, l'avantage de fournir un oxyde volatil, l'acide molybdique, capable de se dégager immédiatement sous cette forme en produisant dans la masse métallique liquide une vive agitation ; de plus, un léger excès de cette substance n'altère en aucune façon la qualité du fer traité, parce que le molybdène peut être martelé et trempé tout aussi bien que le fer. Depuis peu, le molybdène est également ajouté à certains aciers pour en modifier la nature, en rapport avec quelques usages spéciaux sur les détails desquels nous n'avons pas à entrer ici, si intéressante que soit cependant cette question.

Vanadium. — Le vanadium a été confondu pendant longtemps avec son azoture VaAz et son oxyde VaO. Roscoë a préparé ce

métal en traitant le chlorure de vanadium par l'hydrogène. Lorsqu'on fait passer du chlore sur le vanadinm, on obtient le chlorure $VaCl^4$. Par l'action du chlore sur un mélange d'acide vanadique et de charbon, on obtient l'oxychlorure $VaOCl^3$.

Le plus important des vanadates est le métavanadate d'ammonium, très peu soluble dans l'eau et qui sert à séparer le vanadium. Calciné, ce sel donne de l'anhydride vanadique rougeâtre. L'acide vanadique se dissout dans les acides forts pour donner des sels vanadiques qui, réduits par l'anhydride sulfureux, donnent des sels hypo-vanadiques.

Cowper-Coles a obtenu un dépôt brillant et métallique de vanadium en électrolysant une solution d'anhydride vanadique dans l'acide chlorhydrique en présence de chlorure de sodium. L'opération s'effectue à la température de 80° avec une densité de courant de 2 ampères par décimètre carré et une force électromotrice de 2 volts. Si l'on répète cette expérience, on remarque que le dépôt métallique s'arrête rapidement, se ternit et ne dépasse pas une minime épaisseur. Il semble que ce dépôt soit d'abord protégé de l'oxydation par une gaine d'hydrogène qui devient rapidement inefficace. Mais il y a lieu de supposer que la fabrication industrielle du vanadium, par l'électrolyse d'une solution aqueuse, *ne* donne pas de bons résultats.

Préparation du vanadium par l'électrolyse du trioxyde de vanadium. — M. Gin prépare le vanadium en électrolysant le trioxyde ou le tétroxyde de vanadium et le fluorure de calcium mélangés dans les proportions indiquées par la formule

$$2V^2F^4, CaF^2.$$

L'anode est constituée par du charbon et la cathode peut être en fer, nickel, cuivre ou plomb, selon que l'on veut obtenir du ferrovanadium, du nickel vanadié, du cuprovanadium ou du vanadium pur. Dans ce dernier cas, on élimine le plomb par vaporisation au four électrique. Lorsque la cathode est en cuivre ou en plomb, on ajoute au bain une certaine quantité de fluorure de potassium pour abaisser la température de fusion de l'électrolyte et ne pas volatiliser le métal de la cathode. On compense les

pertes de l'électrolyte avec du tétroxyde de vanadium pulvérisé, de manière à maintenir constante la composition moyenne.

On ne peut pas directement obtenir le vanadium métallique, dont la température de fusion est supérieure au point d'ébullition de l'électrolyte, mais le processus électrolytique présente une certaine analogie avec celui des procédés Minet, Héroult, Hall pour l'aluminium. Avec une densité de courant de 2,5 ampères par centimètre carré à l'anode et 5 ampères à la cathode, le bain se maintient en fusion par effet joule et l'électrolyse s'effectue avec une force électromotrice de 12 à 15 volts. Le point de fusion de l'électrolyte est supérieur à 1 100°; sa résistivité à l'état fondu est voisine de 0,4; mais elle diminue par l'addition du tétroxyde de vanadium.

L'électrolyse s'effectue dans un four présentant peu de différence avec celui servant à la préparation du molybdène. Pour fabriquer l'électrolyte, on mélange de la chaux pure et du tétroxyde de calcium dans la proportion $2V^2O^4 + CaO$ et l'on traite par l'acide fluorhydrique concentré ou gazeux; on sature l'excès d'acide par une quantité supplémentaire de chaux, on concentre, on sèche et on calcine au rouge sombre.

Procédé Gin pour la fabrication électrolytique du vanadium et de ses alliages. — Le principe du procédé Gin repose sur la grande conductibilité du trioxyde de vanadium et sur la facilité avec laquelle on obtient le trifluorure de vanadium en attaquant le trioxyde par le fluor en présence du carbone.

Pour montrer comment on peut utiliser ces propriétés caractéristiques, supposons que l'on électrolyse du fluorure ferreux en solution dans le fluorure de calcium fondu en se servant d'une anode formée par un mélange intimement aggloméré de trioxyde de vanadium et de carbone, la cathode étant constituée par un bain de fer métallique. Le fluorure ferrique étant décomposé par le courant, le fluor dégagé au contact de l'anode attaque le trioxyde de vanadium qui cède son oxygène au carbone tandis qu'il se forme du trifluorure de vanadium suivant les réactions :

$$Fe^2F^6 = \overset{-}{2Fe} + \overset{+}{6F};$$

$$6F + V^2O^3 + 3C = 2VF^3 + 3CO.$$

Le fluorure de vanadium formé entre en dissolution dans le fluorure de calcium et s'électrolyse à son tour en donnant les produits suivants :

$$2VF^3 = \overset{-}{2V} + \overset{+}{6F}.$$

Le vanadium mis en liberté se combine avec le fer métallique de la cathode et le fluor libéré à l'anode forme une nouvelle quantité de fluorure de vanadium qui s'électrolyse de nouveau, de telle sorte que le fluorure ferreux dont il a été question ne sert qu'à l'amorçage de l'opération et à fournir le fluor qui sert de véhicule de transport pour faire passer le vanadium de l'anode à la cathode.

En pratique, le trioxyde de vanadium, préparé par calcination de l'acide vanadique en présence de carbone, est mélangé avec une proportion convenable de charbon de cornue et de brai pulvérisés, de manière à obtenir par malaxage à chaud une pâte homogène et plastique.

Après agglomération dans un pétrin spécial chauffé extérieurement, la pâte passe dans un moulin où elle est écrasée par des meules d'acier très pesantes. La pâte sortant du moulin est pilonnée, puis étirée par pression hydraulique au moyen d'un appareil à filière semblable à ceux qui sont utilisés pour la fabrication des électrodes en charbon. On obtient finalement des masses prismatiques ou cylindriques qui sont cuites à l'abri du contact de l'air dans des fours à haute température. Les électrodes ainsi fabriquées sont conservées, jusqu'à leur emploi, à l'abri de l'air et de l'humidité sous une couche de matière pulvérulente sèche.

La résistivité spécifique de ces électrodes a été trouvée égale à 13 700 microhms-centimètres à la température de 15° C. Les électrodes constituées comme il vient d'être dit paraissent pouvoir supporter une densité de courant égale aux 7/10 de celle que l'on adopterait pour des électrodes en charbon de même section.

L'anode est constituée par un faisceau d'électrodes obtenues comme il vient d'être dit et la cathode est formée par un bloc d'acier. Certaines dispositions sont imposées par la haute température de fusion du vanadium et des alliages qui le contiennent en quantité notable. Pour les alliages à plus de 25 p. 100 de vanadium, la section cathodique doit être notablement inférieure à la surface active

des anodes. On obtient un bon rendement et un bain suffisamment fluide avec une densité moyenne de 2 ampères par centimètre carré de cathode, le voltage de régime étant compris entre 11 et 12 volts.

Comme il se perd une certaine quantité de fluor, pendant l'opération, par suite de la transformation de celui-ci en tétrafluorure de carbone gazeux au contact du carbone en excès dans le mélange constituant le bain, il faut avoir soin, pour compenser cette perte, d'ajouter de temps en temps au bain une certaine proportion de fluorure ferreux.

Le fer constituant le bain est introduit dans l'appareil à l'état métallique et par petites quantités à la fois, après chaque coulée de l'alliage. En n'introduisant pas de fer dans le bain, on peut obtenir du vanadium à peu près pur, mais alors la coulée devient extrêmement pénible, et il est presque essentiel d'extraire le métal à l'état solide.

Ce procédé peut s'appliquer à la fabrication électrolytique de nombreux alliages de vanadium, tels que ceux de cuivre, d'aluminium, de manganèse : il suffit de remplacer le bain cathodique de fer par un bain du métal qui doit intervenir dans la formation de l'alliage que l'on désire obtenir.

Fabrication industrielle du ferrovanadium par l'électrolyse d'un mélange de sulfure alcalin ou alcalino-terreux et de fluorure double de fer et de vanadium. — On doit à M. Gin un procédé récent de fabrication électrique du ferrovanadium qui présente un grand intérêt et que nous allons exposer, au moins dans ses traits principaux.

Les fontes de vanadium plus ou moins carburées que l'on obtient au four électrique se prêtent mal à la fabrication des aciers vanadiés, car la présence du carbone supprime partiellement le bénéfice de l'introduction du vanadium au point de vue de l'accroissement de résistance aux déformations mécaniques. D'un autre côté, le prix de revient très élevé du ferrovanadium préparé par la méthode aluminothermique de Goldschmidt en restreint singulièrement les applications industrielles. C'est en vue de concilier ces conditions de pureté et de prix de revient que M. Gin a

recherché les moyens de fabriquer du ferrovanadium sans carbone, et cela d'une façon économique.

a. *Préparation du mélange de sulfure alcalin ou alcalino-terreux et de fluorure double de fer et de vanadium.* — Le procédé Gin consiste en principe à électrolyser un mélange en proportions définies d'un sulfure alcalin ou alcalino-terreux avec un fluorure double de fer et de vanadium, obtenu par l'action de l'acide fluorhydrique sur un siliciure double de fer et de vanadium. La production des composés intermédiaires étant intimement liée à celle du produit final, nous allons décrire les différentes phases de la fabrication en partant du trioxyde de vanadium.

Pour préparer le siliciure de vanadium, on réduit au four électrique le trioxyde de vanadium par le carbone, en présence de ferrosilicium riche ; on obtient ainsi un siliciure double dont la composition dépend de celle du ferrosilicium employé ; en se servant de siliciure correspondant à la formule SiFe, on aura la réaction suivante :

$$V^2O^3 + 2SiFe + 3C = SiV^2 + SiFe^2 + 3CO.$$

L'opération s'effectue avec facilité dans un four électrique à résistance avec un courant alternatif ou continu, fonctionnant avec une densité de courant de 120 ampères environ par centimètre carré de section droite de l'électrode mobile, la tension variant entre 30 et 35 volts.

Le siliciure double ainsi obtenu est alors pulvérisé puis traité par l'acide fluorhydrique anhydre préparé en décomposant le fluorhydrate de potassium à la température de 400°. Cette décomposition peut être effectuée dans un four à moufle dont la sole et les parois sont garnies de fluorure de calcium aggloméré par du goudron de houille. La réaction est la suivante :

$$KHF^2 = KF + HF.$$

L'attaque du siliciure double s'opère également dans un four à moufle et à une température voisine de celle du rouge sombre ; elle s'effectue d'après l'équation chimique suivante :

$$SiV^2 + SiFe^2 + 16HF = 2SiF^4 + 2(VF^2 + FeF^2) + 16H.$$

Comme la formation des fluorures doubles de silicium et de vanadium est impossible à réaliser à la température à laquelle on opère, il ne reste dans le four que les fluorures de vanadium et de fer tandis que l'hydrogène et le fluorure de silicium sont expulsés à l'état gazeux. Les fluorures de fer et de vanadium sont alors mélangés avec une quantité de sulfure de calcium suffisante pour mettre en présence une molécule de soufre et deux molécules de fluor, d'après la formule :

$$VF^2 + FeF^2 + 2CaS.$$

La fusion de l'électrolyte s'effectue entre 1 000° et 1 200° et la chaleur nécessaire à cette fusion est fournie par le courant électrique servant à la décomposition électrolytique.

b. *Electrolyse du mélange de sulfure et de fluorure.* — L'électrolyse s'effectue à la température de 1 700° environ. Dès que le mélange entre en fusion, les éléments constituants réagissent les uns sur les autres et il se forme du fluorure de calcium et des sulfures de fer et de vanadium, d'après l'équation suivante :

$$VF^2 + FeF^2 + 2CaS = 2CaF^2 + (VS + FeS).$$

La chaleur de formation des deux sulfures étant beaucoup moins élevée que celle du fluorure de calcium, l'action électrolytique laisse ce dernier corps intact et décompose les sulfures :

$$2CaF^2 + (VS + FeS) = 2CaF^2 + (\overset{-}{V + F}) + \overset{+}{2S}.$$

L'électrolyse s'effectue dans un four semblable à ceux qui servent à la fabrication électrolytique de l'aluminium. Le creuset est formé d'un caisson en fer garni intérieurement d'un revêtement en magnésie ; la sole est formée par des blocs de charbon graphitique surmontés d'une couche épaisse et fortement pilonnée de ferrovanadium granulé, qui constitue la cathode de l'électrolyseur. Les anodes sont en charbon graphitique et constituées par un faisceau de baguettes carrées de 10 à 15 centimètres de côté, séparées par des intervalles de 4 à 5 centimètres afin de favoriser l'élimination du soufre libéré à l'état gazeux. On se sert naturellement, de courant continu, à la tension de 10 ou 12 volts et avec une

densité de 2 ampères environ par centimètre carré de surface active des anodes.

Afin de pouvoir recueillir les vapeurs de soufre, l'appareil est complètement fermé à sa partie supérieure au moyen d'un couvercle coulissant dans une gaine ; les têtes d'anodes sont enchâssées dans ce couvercle qui sert en même temps pour la connexion des câbles destinés à l'arrivée du courant. Les vapeurs de soufre n'ont ainsi d'autre issue que le conduit par lequel elles se rendent dans les appareils d'oxydation dont nous parlons plus loin.

c. *Régénération des produits intermédiaires servant à la préparation de l'électrolyte.* — Un point très important du procédé Gin concerne la récupération et la régénération des produits intermédiaires qui servent à préparer l'électrolyte et cela au moyen d'opérations formant un cycle fermé dont les phases successives sont solidaires les unes des autres. Bien que les procédés de préparation de ces produits intermédiaires soient connus, nous allons néanmoins nous y arrêter, leur ensemble et leur enchaînement constituant l'une des particularités les plus intéressantes du procédé et la condition importante sinon essentielle de sa réalisation économique.

La vapeur de soufre dégagée aux anodes est d'abord brûlée au contact de l'air et le mélange d'air et d'anhydride sulfureux qui en résulte est dirigé, pour être ensuite transformé en acide sulfurique, soit dans des chambres de plomb, soit dans des appareils de contact utilisant l'action catalytique, comme celle de l'amiante platinée. Les procédés par contact sont avantageux, car ils donnent directement de l'acide sulfurique à la concentration nécessaire pour l'attaque du fluorure de calcium formant le résidu de l'opération électrolytique, en vue de la formation d'acide fluorhydrique.

Cette préparation d'acide fluorhydrique s'effectue dans un appareil dont les parois sont garnies de briques en sulfate de baryum aggloméré au moyen d'une faible quantité de goudron de houille et dont la sole est chauffée à une température voisine de 300°. Il se produit la réaction suivante :

$$SO^4H^2 + CaF^2 = SO^4Ca + 2HF.$$

L'acide fluorhydrique est alors dirigé dans des récipients en plomb contenant une solution concentrée de fluorure de potassium obtenu comme résidu de la préparation de l'acide fluorhydrique anhydre mentionnée plus haut. Il se forme du fluorhydrate de fluorure, qui cristallise rapidement par suite de sa faible solubilité dans l'eau chargée d'acide fluorhydrique. Les cristaux séparés de l'eau-mère sont essorés, séchés et ils servent ensuite à la préparation de l'acide fluorhydrique anhydre destiné à l'attaque du siliciure de fer et de vanadium.

Le résidu de sulfate de calcium provenant de l'attaque du fluorure de calcium par l'acide sulfurique est transformé en sulfure de calcium après séchage et calcination en présence de charbon.

Enfin, il reste à récupérer le fluor entraîné à l'état de fluorure de silicium pendant l'attaque du siliciure ferrovanadique. Pour cela, on dirige le fluorure de silicium dans une chambre contenant de la chaux vive ; il se forme du fluorure et du silicate de calcium, d'après l'équation :

$$SiF^4 + 3CaO = 2CaF^2 + SiO^3Ca.$$

Le mélange des deux composés obtenus est alors utilisé pour la préparation de l'acide fluorhydrique, en opérant dans un appareil annexe, distinct de celui qui a été précédemment décrit, car le résidu de cette dernière opération contient une certaine quantité de silice et par suite, il ne peut être utilisé pour la régénération du sulfure de calcium. Malgré cela, l'addition d'un appareil supplémentaire n'entraîne pas une grosse dépense, celle-ci étant largement contrebalancée par la grande économie de produits réalisée à l'aide de la méthode qui vient d'être indiquée.

Le ferrovanadium trouvera son principal emploi dans l'industrie de l'acier : on sait en effet que le vanadium, entrant dans la composition de l'acier, donne à celui-ci une résistance à la rupture toute particulière.

Cadmium. — Le cadmium se rencontre dans la nature à l'état de sulfure, mais c'est presque toujours en compagnie des minerais de zinc qu'il est le plus abondant ; c'est ainsi que les calamines et les blendes de Silésie sont les minerais les plus riches en car-

bonate et en sulfure de cadmium : ce dernier composé porte en minéralogie le nom de greenockite.

La méthode ordinaire d'extraction du cadmium consiste à recueillir ce métal une fois que, par la volatilisation, il a été entraîné dans les premières poussières qui se condensent lors de la distillation des minerais de zinc cadmifères mélangés de charbon. En dissolvant ces poussières dans l'acide sulfurique étendu et en traitant le liquide obtenu par un courant de gaz acide sulfhydrique, on obtient un précipité de sulfure de cadmium, mélangé d'une petite quantité de sulfures de cuivre et de zinc. Au moyen d'acide chlorhydrique, on dissout ce précipité et l'on ajoute ensuite du carbonate d'ammonium, qui ne précipite que le carbonate de cadmium, les carbonates de cuivre et de zinc se dissolvant facilement dans le carbonate d'ammonium.

Le cadmium est un métal blanc qui, par son éclat, peut être placé entre l'étain et le zinc, mais en étant plus rapproché du premier que du second. Il est beaucoup plus malléable que ces deux métaux, il graisse les limes qui servent à l'user et laisse une trace grise sur le papier. Sa densité varie de 8,2 à 8,69 suivant la préparation mécanique qu'il a subie avant d'être utilisé. Son point de fusion est voisin de 320° suivant Person. Son point d'ébullition serait à 746° suivant Becquerel, compris entre 763° et 772° suivant Carnelley, de 815° suivant Deville et Troost et de 778° suivant D. Berthelot. Refroidie lentement, la vapeur de cadmium cristallise en donnant des octaèdres réguliers. Chauffé à l'air, le métal entre en combustion et se transforme en un oxyde de couleur jaune brun.

Les acides sulfurique, chlorhydrique, nitrique et même l'acide acétique dissolvent facilement le cadmium avec dégagement d'hydrogène en donnant des sels incolores, solubles dans l'eau et se précipitant en jaune par l'action de l'acide sulfhydrique et des sulfures alcalins.

Les composés les plus connus de cadmium sont : l'oxyde CdO, le sulfure CdS, le chlorure $CdCl^2$, l'iodure CdI^2 et le sulfate $SO^4Cd + 4H^2O$. L'oxyde anhydre s'obtient en chauffant le métal au contact de l'air ou par calcination du carbonate ou de l'azotate ; sa densité est de 6,95. Le sulfate s'obtient en dissolvant dans l'acide sulfurique étendu l'oxyde ou le carbonate de cadmium ; il

forme avec les sulfates de potassium et d'ammonium des sels doubles qui ne sont pas isomorphes des sels doubles magnésiens. Par la chaleur, il abandonne la moitié de son acide et se transforme en sulfate basique. Au rouge blanc, il produit un dégagement de gaz sulfureux et d'oxygène et le résidu est constitué uniquement par de l'oxyde de cadmium.

Dépôts électrolytiques de cadmium et d'alliages de cadmium. — La préparation et la purification électrolytique du cadmium n'ont pas besoin d'une grande description, car elles peuvent être pratiquées à peu près dans les mêmes conditions que celles du zinc. D'après les expériences de Borchers, l'électrolyse devrait cependant, pour l'extraction du cadmium, être plus simple que pour celle du zinc, car avec les densités de courant auxquelles ce dernier métal ne peut être facilement obtenu à l'état compact, le cadmium se précipite sous une forme directement utilisable.

1° *Procédé Napier.* — Pour obtenir un dépôt ferme et cohérent de cadmium, Napier indique la méthode suivante : on commence par préparer une solution de cadmium en dissolvant par exemple le métal dans de l'acide nitrique faible et en le précipitant par du carbonate de sodium, puis on lave le précipité et on le dissout dans du cyanure de potassium. La température nécessaire à cette opération est de 40° environ et le courant électrique doit avoir une différence de potentiel de 4 à 6 volts. Le métal déposé dans ces conditions possède les propriétés physiques du cadmium pur à savoir sa couleur et son éclat.

2° *Procédé Hollard.* — D'après M. Hollard, le procédé de la séparation du cadmium et du zinc en solution de cyanure avec l'emploi d'un courant faible qui doit précipiter le cadmium ne donne pas de résultats satisfaisants : si faible que soit le courant, le cadmium entraîne toujours une certaine quantité de zinc et il est préférable d'agir en solution fortement acide avec emploi d'une cathode cadmiée.

De cette façon, la tension de polarisation de l'hydrogène prend une valeur intermédiaire entre celle du cadmium et du zinc ; si donc l'électrolyte est rendu suffisamment acide, le cadmium se dépose

seul, même s'il était accompagné préalablement d'une grande quantité de zinc. Pratiquement, le cadmium et le zinc, amenés en solution à l'état de sulfates, sont additionnés d'un excès d'acide sulfurique concentré. La solution étendue à 300 cm^3 est traversée par un courant de 1 ampère sur une cathode cadmiée ; la présence du sulfate de soude ne nuit pas, au contraire, puisque ce sel relève la tension de polarisation de l'hydrogène.

Si l'on effectue le cadmiage par l'électrolyse d'une solution fortement acide, qu'on sèche la toile recouverte et qu'on s'en serve, une fois posée, comme cathode cadmiée, on n'arrive qu'avec difficulté à précipiter complètement le cadmium d'un bain ne contenant que quelques milligrammes de ce métal. Ce même bain précipitera au contraire tout son cadmium si le cadmiage a été fait en solution à peine acide. M. Hollard ajoute que si le cadmiage se fait en solution de cyanure de potassium, la toile recouverte, une fois séchée et pesée, est parfaitement apte à recevoir le cadmium des bains acides les plus pauvres en cadmium (4 grammes de soude et 8 grammes de cyanure de potassium avec un courant de 0,4 ampère). C'est du reste avec le bain de cyanure de potassium qu'on réalise les plus beaux cadmiages ; le dépôt est blanc d'argent, tandis qu'avec les autres procédés, il est toujours d'une teinte grisâtre.

D'après ce qui précède, on voit que pour déposer le cadmium d'une solution pauvre, on peut, au lieu de se servir d'électrodes cadmiées, ajouter au bain acide une quantité connue de sulfate de cadmium. La présence du zinc n'est nullement gênante pas plus que celle du fer : avec le sulfate ferrique, le dépôt est toutefois plus cohérent qu'avec le sulfate ferreux ; mais, dans ce cas, le dépôt de cadmium est quelquefois accompagné de quelques traces de fer.

3° *Procédé Cowper-Coles.* — Les alliages argent-cadmium sont électro-positifs par rapport au nickel : en galvanoplastie, ils présentent donc un avantage sur les dépôts de nickel, car si accidentellement le métal sous-jacent est mis à nu, la corrosion par l'air et l'humidité est moins intense que dans le cas du nickel.

Les bains les plus employés sont préparés en dissolvant le cya-

nure d'argent et le cyanure de cadmium dans le cyanure de potassium ; en faisant varier la proportion des deux métaux, on peut obtenir des dépôts contenant du cadmium dans des proportions variées, de 10 à 80 p. 100. On obtient les meilleurs résultats avec une quantité totale des deux métaux de 20 à 30 grammes par litre, la quantité d'argent ne devant pas être inférieure à 3 grammes par litre, ni supérieure à 8 grammes pour la même capacité. Plus la densité de la solution est faible plus la densité du courant devra être pareillement faible et, pour empêcher l'appauvrissement du bain, la surface de l'anode doit être plus grande que celle de la cathode : il faut aussi entretenir une richesse suffisante du cyanure de potassium, afin de provoquer la dissolution des cyanures d'argent et de cadmium formés sur l'anode.

Ce n'est qu'à force de pratique et en effectuant de nombreux essais que l'on peut arriver à régler la proportion des métaux déposés ; des solutions contenant de 1,3 à 2 grammes de métaux par litre, la majeure partie étant du cadmium, donnent avec de faibles densités de courant, de 40 à 100 p. 100 d'argent, tandis que des solutions contenant de 50 à 60 grammes de métaux par litre donnent des dépôts contenant de 80 à 90 p. 100 d'argent pour des densités de courant variant dans des limites étendues. Si l'on veut obtenir un dépôt défini, il faut une concentration et une densité de courant bien déterminées.

Applications du cadmium électrolytique. — Le cadmium électrolytique peut servir à de nombreux usages. Comme il est moins attaqué par les acides que le zinc ou le laiton, il peut être employé pour recouvrir les prises de courant et les connexions des piles et accumulateurs.

On s'est servi du cadmium en couche mince sur le plomb de chasse pour éviter l'encrassement des canons de fusil ; on l'a employé également pour recouvrir les chemises en acier des balles de fusil.

La galvanoplastie utilise les alliages argent-cadmium pour recouvrir les pièces en acier de certaines machines perfectionnées. L'alliage contenant 7,5 p. 100 de cadmium et le reste en argent est de même employé pour la fabrication de certains couverts ; ces

alliages résistent mieux à l'attaque des agents atmosphériques que l'argent pur ou l'alliage d'argent contenant 7,5 p. 100 de cuivre.

Actuellement, le cadmium titrant 99,3 p. 100 de ce métal vaut environ 8 francs le kilogramme. Le préparation en grand de ce métal en abaisserait sûrement le prix de revient.

Magnésium. — Le magnésium n'a pas encore été rencontré dans la nature à l'état libre, mais il est très abondant à l'état de combinaisons renfermant du chlore ou de l'oxygène. C'est ainsi que le chlorure de magnésium existe en dissolution dans les eaux de la mer; combiné au chlorure de potassium dans les dépôts des anciens lacs salés (mines de Stassfurt), il constitue la carnallite dont la composition chimique répond à la formule

$$KCl, MgCl^2, 6H^2O$$

et qui est son véritable minerai. Lorsqu'il est uni seulement à l'oxygène, il constitue la magnésie, substance très réfractaire, seulement fusible à la température de l'arc électrique et qui, pour cette raison, sert à revêtir intérieurement les parois des fours électrothermiques (four Moissan) ; le carbonate de magnésium existe soit isolé (giobertite) soit uni au carbonate de calcium (dolomie). Certaines eaux pharmaceutiques telles que celles de Sedlitz (Bohême), d'Epsom (Angleterre) doivent au sulfate de magnésium qu'elles renferment leurs propriétés purgatives. Enfin un grand nombre de minéraux silicatés, tels que le talc, la serpentine, la pierre ollaire des environs de Côme, l'écume de mer, contiennent également de l'oxyde de magnésium.

C'est à Bussy (1829) que l'on doit d'avoir isolé ce métal en décomposant le chlorure de magnésium par le potassium ; la décomposition s'effectue suivant l'équation :

$$MgCl^2 + 2K = Mg + 2KCl.$$

En remplaçant le potassium par le sodium et en prenant 150 parties de chlorure de magnésium anhydre pour 25 de sodium, en ayant soin d'ajouter au mélange autant de fluorure de calcium et de chlorure de potassium, Deville et Caron ont réussi à préparer industriellement le magnésium en projetant le mélange ainsi

constitué dans un creuset de fer préalablement chauffé au rouge. On ferme le creuset avec son couvercle et il se manifeste une réaction vive tandis que le métal est isolé. Celui-ci peut être purifié en étant chauffé dans une cornue de fer : il se réduit en vapeurs, lesquelles, entraînées par un courant d'hydrogène, se condensent dans les parties refroidies de l'appareil.

Les premières recherches sur la préparation du magnésium par électrolyse datent de 1845 et c'est Bunsen qui a d'abord reconnu que ce métal pouvait être obtenu par l'action d'un courant électrique sur son chlorure fondu. L'appareil dont il se servait au cours de ses expériences (fig. 305) se composait d'un creuset de porcelaine VV divisé en deux parties égales par un diaphragme D ; deux électrodes en charbon, de la forme indiquée par la figure, plongeaient dans le liquide, chacune étant placée dans un des compartiments formés par la cloison du milieu ; le chlore se dégageait dans le compartiment de gauche renfermant l'électrode positive, tandis que le magnésium venait se déposer à l'état de globules sur l'électrode négative C. Dans cette préparation, le sel de magnésium était maintenu à l'état de fusion par une source de chaleur extérieure.

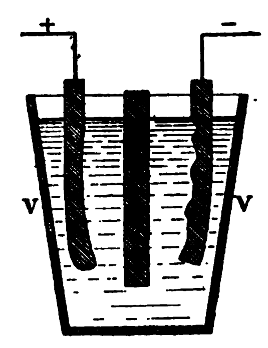
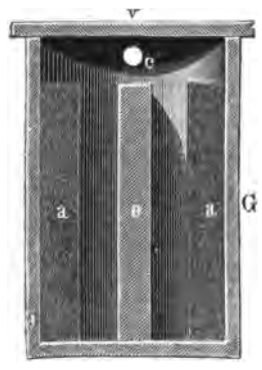


Fig. 305. — Appareil de Bunsen pour la préparation électrolytique du magnésium.

Mathiessen a proposé de remplacer le chlorure de magnésium par la carnallite, le sel se préparant difficilement à l'état anhydre ; en 1879, Berthaut a indiqué, afin de faciliter l'opération, l'emploi d'électrodes constituées par un mélange de charbon et de magnésie, comme H. Sainte-Claire Deville l'avait déjà proposé pour l'électrolyse des sels d'aluminium. Mais il y a, dans cette innovation, plus d'inconvénients que d'avantages : la présence des oxydes augmente, en effet, la résistance des électrodes et celles-ci se désagrègent plus facilement au passage du courant que lorsqu'elles sont constituées uniquement par du charbon pur ; enfin les gaz qui se dégagent pendant la préparation les transforment aussi beaucoup plus rapidement.

Le procédé de Fischer est également basé, comme le précédent,

sur l'électrolyse du chlorure double de magnésium et de potassium et l'appareil qu'il a employé se compose (fig. 306 et 307) d'un vase G en graphite contenant des plaques de charbon *a* constituant l'électrode positive et, dans son milieu, l'électrode négative *e*. Le mélange gazeux provenant de la réaction se dégage par les joints compris entre le creuset et le couvercle V et par un tube *c* disposé à l'extrémité opposée de la cellule. Les électrodes *a* sont disposées de telle façon que le sel *n* puisse couler en sens inverse du courant gazeux *s*.



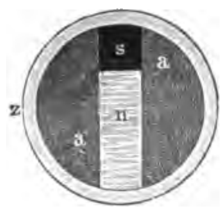


Fig. 306 et 307. — Appareil de Fischer pour la préparation électrolytique du magnésium.

Cet appareil a été remplacé par un électrolyseur à meilleur rendement permettant d'arriver à de meilleurs résultats pratiques. Le dispositif employé comprend un vase en porcelaine, chauffé extérieurement et muni d'un couvercle en amiante qui le ferme complètement en laissant toutefois passer un fil de fer qui constitue l'électrode négative et un cylindre poreux renfermant en son milieu une baguette de charbon constituant l'électrode positive; un tube spécial permet d'introduire dans l'appareil un gaz réducteur, capable d'agir sur les produits en action dans le compartiment où se produit le magnésium.

Afin de chauffer aussi uniformément que possible le creuset en porcelaine, Fischer s'est servi de deux anneaux de 13 à 17 centimètres de diamètre, revêtus intérieurement de carton d'amiante. Un brûleur, placé au-dessous de l'appareil, permet de produire uniformément autour du creuset une quantité de chaleur suffisante pour maintenir le bain à l'état liquide, les gaz chauds étant obligés de suivre un assez long parcours autour du creuset avant de s'échapper au dehors.

Procédé Graetzel pour la fabrication électrochimique du magnésium. — En 1883, Graetzel a pris un brevet pour la préparation du magnésium par l'électrolyse de la carnallite et aujourd'hui

encore, c'est son procédé qui est utilisé dans la seule fabrique qui prépare ce métal par électrolyse, à Hemelingen, près de Brême.

« Les présentes innovations aux appareils pour la préparation industrielle des métaux alcalino-terreux, à l'aide de l'électrolyse et de leurs chlorures ou de leurs fluorures, exprime-t-il dans l'exposé de sa découverte, consistent d'une part dans l'emploi de vases de fusion comme électrode négative et d'autre part dans l'isolement des deux électrodes, de telle façon que le chlore dégagé à l'électrode positive puisse être entraîné séparément du gaz réducteur. Comme source électrique, on se sert d'une dynamo. »

L'idée exprimée par Graetzel dans son avant-dernière phrase n'est certes pas nouvelle, puisque, comme nous venons de le voir, elle avait déjà été mise à profit par ses prédécesseurs, pour arriver à préparer plus facilement le magnésium; malgré cela, son procédé se signale par la conduite facile de l'opération et un assez bon rendement en métal.

Pour que la carnallite puisse donner de bons résultats, il faut avoir soin de la dessécher parfaitement soit à l'air libre, soit dans un courant de gaz chlorhydrique, puis de la fondre; cette dessiccation a une grande importance, car, si la matière renferme des traces d'humidité au moment de la fusion, il se produit un dégagement d'acide chlorhydrique avec formation de magnésie ou, tout au moins, d'oxychlorure de magnésium. Ces produits qui ne conduisent pas le courant électrique augmentent la résistance du bain et, par conséquent, la différence de potentiel aux bornes : ils finissent même par interrompre complètement le passage du courant. Il faut donc s'opposer à leur formation.

L'appareil Graetzel employé pour la préparation industrielle du magnésium dont la figure 308 représente une coupe schématique et la figure 309 une coupe verticale se compose d'un creuset en fer servant d'électrode négative et relié par conséquent avec le pôle correspondant d'une machine électrique au moyen d'un conducteur placé à la partie supérieure du vase. Il est obturé par un couvercle assez épais dans lequel passe le diaphragme M (fig. 309) constitué par un tube de porcelaine, lequel est percé de trous à sa partie inférieure et muni sur le côté d'un tube de dégagement P servant à l'expulsion du chlore dégagé au cours de

l'opération électrolytique. Ce diaphragme est fermé par un couvercle G traversé par l'anode en charbon K.

Le magnésium étant un métal très oxydable par combustion, à

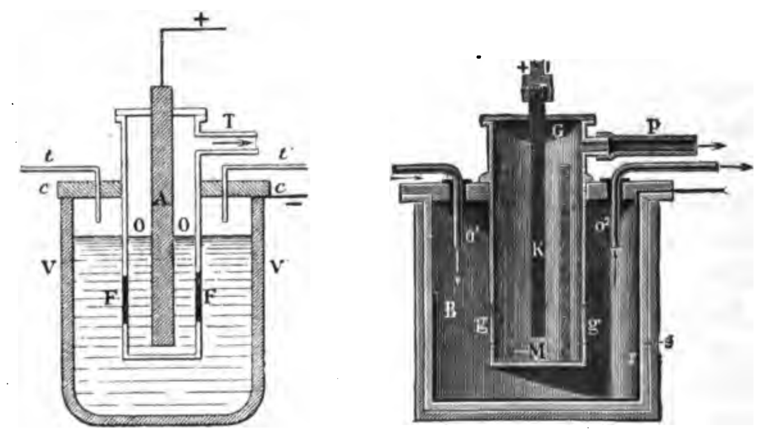


Fig. 308 et 309. — Appareil de Grætzel pour la préparation électrolytique du magésium (coupe schématique et coupe verticale).

haute température, on a soin de faire constamment circuler dans l'appareil un courant de gaz inerte (gaz d'éclairage, par exemple) arrivant par le tube O′ dans le vase B.

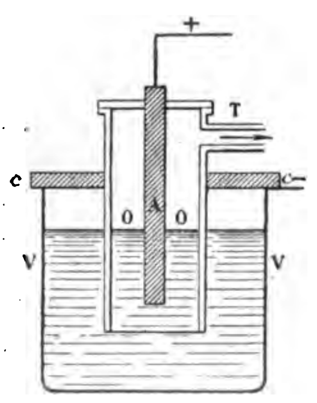


Fig. 310. — Appareil de Borchers pour la préparation électrolytique du magnésium.

Pratiquement, on monte en tension un certain nombre de bains semblablement constitués, mais ils doivent être chauffés directement, la quantité de chaleur dégagée par la réaction étant insuffisante pour maintenir le bain à l'état liquide. Une fois recueilli, le métal est purifié par fusion avec de la carnallite.

Borchers a imaginé un appareil (fig. 310) présentant peu de différence avec celui qui vient d'être décrit, mais dans lequel la cuve V est hermétiquement fermée à l'aide d'un couvercle *cc* laissant un passage au vase poreux OO. Les autres parties de l'appareil sont disposées comme dans l'appareil de Graetzel.

D'après M. Minet, si l'on admet que la chaleur de formation du chlorure de magnésium, à l'état solide et à 15°, est de 75,5 calories

et qu'elle reste constante à mesure que la température s'élève, la force électromotrice théorique nécessaire pour décomposer ce sel est de 3,3 volts. La quantité de magnésium mise théoriquement en liberté par un courant de 1000 ampères-heures est de 440 grammes. En admettant un rendement de 75 p. 100, la quantité d'énergie indiquée produira donc 330 grammes de métal, la différence de potentiel aux bornes étant de 8 volts en moyenne; d'après cela, la production d'un kilogramme de magnésium entraîne une dépense d'énergie de 32 chevaux-heures environ.

Appareil de laboratoire à bon rendement. — On peut construire assez facilement un appareil donnant de bons résultats dans la préparation électrolytique du magnésium en adoptant le dispositif représenté par la figure 311. Dans un creuset en fer K servant d'électrode négative, on introduit un tube de porcelaine C enveloppant une baguette de charbon A, constituant l'électrode positive et serrée par la vis V, qui la maintient dans une position fixe tout en la mettant en communication, par l'intermédiaire du fil P, avec la source d'électricité. L'appareil de chauffage extérieur se compose d'une chemise en tôle M munie de pieds ou fixée à un support de façon à pouvoir être facilement déplacée. Cette chemise entoure concentriquement un cylindre en terre réfractaire W reposant sur une plaque B de même substance, pourvue d'une ouverture centrale. De cette façon, les gaz chauds d'un gros brûleur montent d'abord autour des parois du creuset, descendent ensuite dans l'intervalle O compris entre W et M et se dégagent finalement vers l'extérieur au moyen du conduit Z. Le creuset K est réuni en F avec le fil conducteur N en communication avec le pôle négatif de la source d'énergie électrique. Le tube R situé à la partie supérieure du tube en porcelaine C a pour but de laisser libre passage au courant de chlore gazeux dégagé pendant la réaction.

Pour préparer le magnésium à l'aide de cet appareil, on chauffe le creuset placé complètement vide dans le four, en même temps que l'on fait fondre la carnallite dans un second creuset. Afin d'empêcher l'oxydation du creuset K pendant cette opération, on le nettoie bien soigneusement et l'on peut y intro-

duire, si l'on veut, un morceau de charbon de bois qui doit être naturellement retiré dès que la masse fondue est prête à couler. Le magnésium se dépose à la température de 700° environ sur les parois du vase sous forme de globules augmentant continuellement de volume tandis que le chlore se dégage par le tube R.

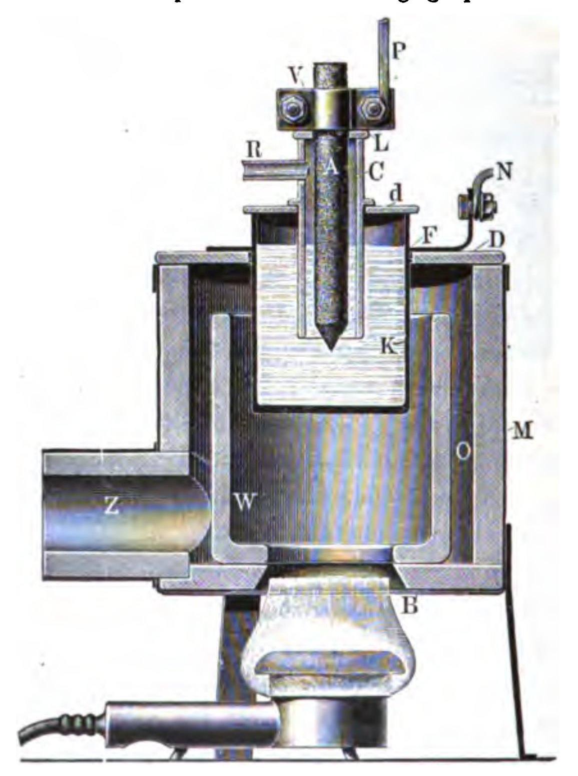


Fig. 311. — Appareil de laboratoire pour la préparation électrolytique du magnésium.

Pour recueillir le métal à la fin de l'opération, on arrête d'abord le passage du courant électrique, puis on enlève le couvercle *d* du vase de fusion avec tout ce qu'il supporte. On augmente ensuite un peu le feu après avoir recouvert le creuset, puis au moyen d'une lame de fer appropriée, on fait tomber les masses métalliques qui adhèrent aux parois intérieures du creuset. La masse fondue et le métal sont versés dans une caisse en tôle plate, suffisamment refroidie et sèche : on casse le culot, lorsqu'il est complètement solidifié et l'on en sépare les particules de métal

qu'il renferme. Les gros fragments peuvent être agglomérés directement par fusion dans des creusets en graphite, de manière à former presque immédiatement une masse métallique homogène. Le métal moins pur doit être raffiné avant d'être directement utilisable, surtout si l'on a besoin d'un métal exempt d'impuretés.

Il est aisé de penser qu'en donnant à cet appareil des dimensions plus considérables et sans en modifier sensiblement le dispositif, on puisse s'en servir pour la préparation industrielle du magnésium par électrolyse.

D'après Œttel, on peut préparer facilement une certaine quantité de magnésium par l'électrolyse de la carnallite pure, en opérant de la façon suivante : on fond d'abord dans un creuset de graphite de la carnallite pure, telle que celle provenant de Sfassfurt, en ayant soin d'opérer à la plus basse température possible et en introduisant le sel par petites portions. Celui-ci fond en bouillonnant dans son eau de cristallisation, puis peu à peu, la masse liquide redevient tranquille. Pour éviter, au commencement, des traces d'écume à la surface, il est bon de la nettoyer souvent avec une baguette de bois. Aussitôt que cette masse atteint le rouge sombre, on y mélange un peu de sciure de bois qui, par son carbone, réduit le sulfate de magnésium renfermé dans la carnallite avec apparition de flammes d'oxyde de carbone et formation de magnésium suivant la réaction suivante :

$$SO^4Mg + C = MgO + SO^2 + CO.$$

Une fois cette première opération achevée, on cesse d'agiter pour que la magnésie puisse se déposer et l'on verse la masse fondue dans une capsule en fer, tout en veillant à retenir les impuretés tombées au fond du creuset ; par refroidissement le métal se prend en fragments qui sont mis dans des récipients hermétiquement fermés.

Conformément aux essais effectués, on remarque que les résultats obtenus ne sont intéressants que si le dégagement de gaz dans la masse fondue a été évité. La présence d'une petite quantité de fluorine est une circonstance favorable à la réussite de l'opération, car elle dissout le dépôt adhérent au métal et favorise aussi la cohésion de celui-ci. Pour protéger le bain contre l'action directe

des flammes, on entoure la partie supérieure d'un creuset en porcelaine (fig. 312) d'un cylindre en carton d'amiante maintenu par un fil métallique ; au milieu du creuset, on dispose une cloison de même substance *c* percée de trous à sa partie inférieure. A sa partie supérieure, dans le voisinage de la masse fondue et même au-dessus, elle est continue afin d'éviter que le chlore dégagé à la surface du compartiment anodique ne puisse entrer dans le compartiment de la cathode ; celle-ci est constituée par une plaque de fer polie *b* ayant environ 1 centimètre de largeur. L'anode est formée d'un cylindre de charbon de cornue *a*, muni à sa partie supérieure d'une petite excavation destinée à souder le fil conducteur la mettant en communication avec la source de courant électrique.

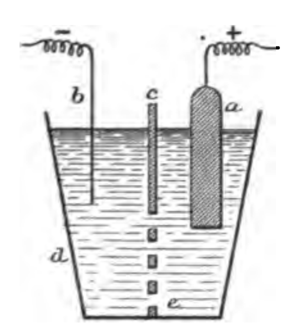


Fig. 312. — Dispositif d'Œttel pour la préparation électrolytique du magnésium.

Pour préparer le magnésium à l'aide de ce dispositif, on fait passer un peu au-dessus du point de fusion de ce métal, un courant variant de 3 à 10 ampères. La cloison est enlevée à la fin de l'opération, et l'on additionne alors le bain de quelques grains de fluorine en mélangeant le tout le plus uniformément possible avec la lame de fer servant de cathode, afin de rassembler en un même point tout le magnésium dispersé sous forme de globules qu'il est dès lors facile de recueillir.

Propriétés et applications du magnésium. — Une fois purifié, le magnésium est un métal aussi blanc que l'argent dont il possède l'éclat ; sa densité est de 1,75. Il entre en fusion à peu près à la même température que le zinc, c'est-à-dire vers 420° et distille comme lui aux environs de 1000°. Lorsqu'il est suffisamment pur, il est malléable et se laisse réduire facilement en lames minces ; mais il possède une très faible ténacité et par suite est peu ductile.

Lorsqu'on veut le magnésium sous forme de fils, comme on le rencontre souvent dans le commerce, il faut le comprimer à l'aide d'une presse hydraulique dans un moule en acier

chauffé et portant à sa partie inférieure une ouverture de diamètre égal à celui du fil que l'on veut obtenir ; de cette manière, le métal prend une structure plus homogène, ses particules se groupent plus uniformément et une fois fondu et comprimé, il sort du creuset sous forme de fils de dimensions appropriées aux usages qu'on veut en faire.

On emploie parfois le magnésium sous forme d'alliages et ceux-ci tendent à se répandre de plus en plus dans l'industrie. Un alliage intéressant, le magnésium-zinc, qui peut remplacer dans beaucoup de cas le magnésium pur, contient 62 p. 100 de magnésium, 26 p. 100 de zinc et 12 p. 100 de fer. Très fragile, il peut aisément se pulvériser et répond aussi bien que le métal lui-même aux besoins de la pyrotechnie et de la photographie, bien qu'il soit d'un prix assez élevé. Sa méthode de fabrication consiste à électrolyser le chlorure double de potassium et de magnésium fondu dans un creuset qui contient au fond à sa partie inférieure une couche de zinc fondu servant d'électrode négative. On introduit dans le bain, après obtention de l'alliage, un peu de chlorure de fer, que l'alliage réduit en donnant la proportion de fer convenable.

Au point de vue de ses propriétés chimiques, le magnésium est inaltérable à l'air sec ; mais à l'air humide, il s'oxyde en donnant de la magnésie hydratée MgO^2H^2. Si on chauffe ce métal au contact de l'air ou dans l'oxygène, il s'enflamme et brûle avec une lumière éblouissante en donnant de la magnésie. Légèrement chauffé dans le chlore, dans la vapeur de brome ou dans la vapeur d'iode, il brûle facilement ; il se combine de même à l'azote à la température du rouge sombre. Si l'on fait passer, dans un tube, de la vapeur d'eau sur du magnésium chauffé avec une forte lampe à alcool ou à gaz, on voit le métal entrer en combustion et briller d'un vif éclat.

Le magnésium brûle facilement dans les gaz carbonique, oxyde de carbone et anhydride sulfureux si l'on a eu soin de l'enflammer préalablement et de prendre un serpentin de métal suffisamment mince. Il réduit l'anhydride borique et l'oxyde de zinc ; c'est un réducteur des plus énergiques et des plus employés pour la préparation d'un grand nombre de corps minéraux ou organiques.

Une des principales applications du magnésium est celle qui concerne son emploi dans les travaux souterrains et les explorations nocturnes, à cause de l'éclat de sa flamme ; on s'en sert également pour les signaux en mer et sur les côtes. Sa lumière fournit un spectre très riche en lumière verte et en lumière bleue et il contient de plus, dans la région ultra-violette, un grand nombre de rayons chimiques. On peut donc avantageusement se servir du magnésium chaque fois que l'on aura besoin d'une lumière artificielle où l'intervention des rayons chimiques ne nuira pas aux résultats en vue. C'est ainsi que cette lumière a reçu une grande application dans la photographie : une certaine quantité de poudre de magnésium, projetée dans une flamme ordinaire, produit un éclair qui permet d'opérer en pleine nuit ou dans les lieux où la lumière ne pénètre pas.

Glucinium. — Préparation électrolytique et propriétés. — Le glucinium métallique ne se rencontre pas dans la nature à l'état libre, mais on connaît son oxyde ou glucine, qui a été découvert en 1798 par Vauquelin dans l'émeraude de Limoges ; cette dernière est un silicate double d'aluminium et de glucinium ayant la formule $(SiO^3)^6 Al^2Gl^3$ et dont la variété transparente est utilisée comme pierre précieuse, pour fabriquer des bijoux très estimés.

Les premiers travaux importants sur l'isolement du glucinium sont dus à Bussy et à Wöhler qui, en 1828, expérimentèrent presque simultanément sur le chlorure de ce métal en faisant réagir sur lui un métal alcalin, le potassium. Depuis cette époque, la préparation du glucinium a fait l'objet de nombreuses tentatives et nous devons signaler les recherches de Debray sur ce sujet. Malgré cela, les propriétés physiques et chimiques dissemblables attribuées au glucinium par les différents savants qui l'ont préparé ont amené récemment quelques chimistes, entre autres M. Lebeau, à rechercher s'il était possible de préparer ce métal dans un état toujours comparable à lui-même et d'une pureté constante. La méthode chimique généralement employée dans cette préparation consistait à faire réagir un métal alcalin sur le chlorure ou sur le fluorure double de glucinium et de potassium.

Quelques essais en vue d'obtenir le métal par l'électrolyse ont

été tentés mais quelques-uns seulement ont abouti à d'heureux résultats. Nous allons dire quelques mots de ceux qui présentent le plus d'intérêt.

1° *Procédé Borchers : électrolyse du chlorure triple de glucinium, de potassium et d'ammonium.* — Pour préparer le glucinium à l'aide de la méthode indiquée par Borchers, on commence d'abord par désagréger l'émeraude comme cela s'effectue généralement avec les minéraux silicatés, en provoquant sa fusion par des carbonates alcalins, puis la masse fondue est traitée par l'acide sulfurique afin de rendre l'acide silicique insoluble. De cette façon, on obtient une solution de sels de glucinium, d'aluminium et de fer; on en sépare la majeure partie de l'aluminium sous forme d'alun ou de fluorure d'aluminium en y ajoutant du sulfate de potassium ou en la faisant bouillir avec de la cryolithe ou d'autres fluorures. Par différentes manipulations et précipitations, on obtient un hydrate d'aluminium contenant une certaine quantité de glucinium duquel on retire l'hydrate de glucinium au moyen de solutions de carbonate d'ammonium.

De cette façon, on est seulement en présence de sulfate de glucinium qui, pour l'électrolyse, doit être transformé en chlorure ou autre sel haloïde. Pour cela, on précipite le métal sous forme de carbonate de glucinium par un carbonate alcalin afin de pouvoir ensuite redissoudre le carbonate de glucinium dans l'acide chlorhydrique, ou bien on décompose le sulfate par le chlorure de baryum. Mais de toute façon, la solution de chlorure de glucinium obtenue est évaporée à siccité, après addition de chlorures alcalins ou alcalino-terreux en en exceptant les chlorures de magnésium et de calcium.

L'électrolyse s'opère d'une façon analogue et avec un appareil à peu près semblable à celui qui a été décrit pour la préparation du magnésium, mais, afin d'empêcher, pendant l'évaporation, la formation d'oxyde provenant de la décomposition du chlorure de glucinium, il est bon d'ajouter à la solution un peu de chlorure d'ammonium (sel ammoniac AzH^4Cl). Il importe également que les vases du fusion soient en bonne fonte, car la température étant assez élevée ou tout au moins supérieure à celle qui est nécessaire à l'électrolyse

de la carnallite dans la préparation du magnésium, il se produirait une combinaison de glucinium et de fer si l'on ne veillait pas à cette précaution et l'appareil serait rapidement mis hors d'usage. C'est pour cette même raison qu'il faut bien faire attention, pendant l'électrolyse, de n'élever la température que jusqu'au point de fusion du métal ou tout au moins de la dépasser aussi peu que possible.

Pour arriver à de bons résultats, le meilleur courant à utiliser est celui ayant une intensité de 1000 ampères par mètre carré d'électrode sous une différence de potentiel de 5 volts environ.

2° *Procédé Lebeau : électrolyse du fluorure double de glucinium et de sodium.* — Les composés que forment le chlore, le brome et l'iode avec le glucinium étant assez difficiles à obtenir, M. Lebeau a pensé que le fluorure de glucinium dont les propriétés sont mal connues, pouvait présenter quelques avantages. Il a pu réussir à préparer ce composé à l'état de pureté : il fond très facilement, donne un bain d'une grande transparence, mais malheureusement ne se laisse nullement traverser par le courant; il faut donc l'additionner de fluorure de sodium ou de potassium pour le rendre conducteur. De cette façon, le glucinium peut en être assez facilement retiré par électrolyse.

Pour préparer les fluorures doubles que forme le fluorure de glucinium avec les métaux alcalins, on peut adopter la méthode de Marignac qui consiste à mélanger les solutions concentrées des fluorures et à laisser cristalliser ou bien dissoudre dans l'acide fluorhydrique de l'hydrate de glucinium et du carbonate de sodium purs en proportions exactement calculées. Le sel double peut être coulé sur une lame de platine et conservé dans des flacons de verre.

Pour effectuer l'électrolyse, on se sert d'un creuset de nickel qui constitue l'électrode négative de l'appareil, l'électrode positive étant constituée par une lame ou une baguette de charbon graphitique qui n'est pas désagrégée sous l'action du courant. On commence par fondre le sel à l'aide d'un brûleur Bunsen, puis on fait passer le courant; il devient dès lors inutile de chauffer, car la masse se maintient d'elle-même en fusion sous l'action du cou-

rant électrique ; mais il faut avoir soin d'éviter une trop grande élévation de température et, pour cela, ne pas dépasser celle du rouge naissant.

En employant un courant de 6 à 7 ampères d'intensité sous une différence de potentiel moyenne de 38 volts, on peut arrêter l'expérience après trois quarts d'heure de marche ; si l'on a pris un creuset pouvant contenir une centaine de grammes du fluorure double GF^2, 2NaF, on obtient, vers la région médiane du creuset de nickel, un dépôt métallique formé par un feutrage cristallin ou adhérent qu'il est facile d'isoler en traitant la masse par l'eau bouillante.

Après un certain nombre de lavages prolongés, on peut recueillir, par la désagrégation du magma, une poudre constituée uniquement par des cristaux assez irréguliers de forme et composés de glucinium pur, ne renfermant ni traces de fer, ni traces de nickel ; un examen microscopique montre du reste qu'il en est bien ainsi, et que le métal n'est souillé d'aucune trace de matière amorphe: Sa couleur est celle du blanc métallique très brillant.

3° *Procédé Warren : électrolyse du bromure de glucinium.* — En vue de préparer de grandes quantités de glucinium, M. Warren, de Liverpool, a adopté une méthode différente de celles qui viennent d'être mentionnées en électrolysant du bromure de glucinium préparé dans les conditions que nous allons indiquer. On commence par pulvériser le minéral (le béryl), et après des lavages et broyages répétés, on mélange à la poudre ainsi obtenue du carbonate de soude et l'on fond ensuite le mélange dans un four soufflé. Le produit de la fusion est, après refroidissement, dissous au moyen de vapeur d'eau surchauffée, décomposé par l'acide chlorhydrique et enfin évaporé à sec, afin d'insolubiliser la silice.

La solution de ce résidu, après séparation du fer et du chrome, est précipitée par du carbonate de sodium ; les oxydes d'aluminium et de glucinium qui se séparent sont dissous par l'acide sulfureux et la solution d'alumine hydratée, précipitée par ébullition. On obtient alors, en additionnant le liquide séparé par filtration de ce précipité, d'une certaine quantité de carbonate d'ammonium, du carbonate de glucinium. Pour arriver au bromure de ce métal,

il suffit alors de mélanger le carbonate obtenu avec du noir de fumée, de le chauffer à l'abri du contact de l'air et de le traiter au rouge par le brome dans une cornue d'argile. L'électrolyse s'effectue facilement au moyen d'un courant de 8 ampères sous 12 volts environ et le métal obtenu est doué d'une grande pureté.

La densité du glucinium est de 1,73. Il cristallise en lamelles hexagonales, ne décompose pas l'eau, mais s'unit au chlore, au fluor et au brome avec incandescence. Son oxyde GO (glucine) est une poudre blanche de densité 3,01, fusible au four électrique et insoluble dans l'eau. Les acides l'attaquent lentement. On obtient un précipité volumineux ressemblant à l'alumine en précipitant un sel de glucinium par l'ammoniaque : il se forme de l'hydrate de glucinium répondant à la formule GO^2H^2. Le sulfate de glucinium, qui est le plus connu des sels de ce métal, cristallise avec quatre molécules d'eau sous forme d'octaèdres quadratiques; si on le chauffe, il commence par perdre son eau, puis, au rouge, il laisse de la glucine. Le glucinium s'éloigne de l'aluminium et du magnésium, car il ne donne pas d'alun et les sulfates doubles qu'il forme avec les alcalis ne sont pas isomorphes des sels doubles de la série magnésienne.

Alliages de glucinium. — M. Lebeau a préparé des alliages de glucinium en remplaçant le creuset en nickel de l'appareil utilisé dans l'électrolyse du fluorure double de glucinium et de sodium par un creuset en charbon au fond duquel on place le métal à allier. On porte à la température de fusion du métal, comme précédemment, et on ferme le circuit. L'opération marche très régulièrement et l'on obtient de cette façon des alliages très purs à teneur assez élevée ; c'est ainsi que l'on prépare du bronze de glucinium en constituant le bain inférieur par une certaine quantité de cuivre : cet alliage se signale par sa belle couleur et sa grande homogénéité.

Aluminium. — L'aluminium a été isolé pour la première fois en 1827 par Wöhler qui prépara ce métal en décomposant le chlorure d'aluminium Al^2Cl^6 par le potassium. Le produit qu'il a ainsi obtenu était constitué par une poussière grisâtre prenant un éclat

métallique sous l'action du brunissoir; la réaction qui se passait dans cette préparation était la suivante :

$$Al^2Cl^6 + 6K = 2Al + 6KCl.$$

En 1854, Henri Sainte-Claire Deville et Bunsen obtinrent presque en même temps ce métal en décomposant par le courant électrique le chlorure double d'aluminium et de sodium. Bunsen l'obtint industriellement en faisant réagir, dans un four à reverbère, le sodium sur le chlorure double d'aluminium et de sodium et en ajoutant au mélange une certaine quantité de cryolithe ou fluorure double d'aluminium et de sodium, répondant à la formule $Al^2Fl^6 + 6\,NaFl$, que l'on rencontre principalement dans le Groënland et qui a pour but de maintenir le bain dans un état de fluidité suffisante pour permettre au métal de se rassembler plus facilement.

Les procédés purement chimiques pour obtenir l'aluminium sont très nombreux : ils concernent la préparation du métal soit par précipitation soit par réduction. On peut comprendre parmi ces derniers ceux qui utilisent l'énergie électrique pour effectuer cette opération. Certaines méthodes plus ou moins récentes ont, en effet, fait intervenir l'électricité comme agent calorifique, mais celle-ci ne joue là qu'un rôle purement thermique et non électrolytique. Notre ouvrage se rattachant uniquement aux industries électrochimiques, nous ne devrons comprendre dans notre étude que les méthodes de préparation où l'énergie électrique remplit le rôle d'agent de décomposition électrolytique, sans cependant négliger les procédés qui utilisent l'électricité à la fois comme agent de chaleur et comme agent de décomposition.

Parmi les procédés chimiques, nous indiquerons pour mémoire celui de Castner, qui dérive de la méthode précédemment indiquée, mais qui en diffère par l'abaissement de la température de réduction. Le procédé Netto consiste à extraire l'aluminium de la cryolithe en la réduisant par le sodium ; il comprend deux opérations : la fabrication du sodium par la soude et le charbon et la préparation de l'aluminium par la réduction de la cryolithe. Cette réduction s'effectue d'après l'équation chimique suivante :

$$6Na + (Al^2Fl^6 + 6NaFl) = 2Al + 12NaF.$$

Le procédé Brin frères consiste à mélanger une argile ordinaire avec un réducteur, appelé « flux » par les inventeurs, et à former avec ces deux substances une pâte par l'action de l'eau. On prend ensuite des barres de fonte de première fusion que l'on casse en morceaux et qu'on mélange avec la pâte. On fait des lits alternatifs avec du coke dans un petit fourneau à manche et, après une demi-heure de marche, la fonte entre en fusion et l'on obtient un alliage d'aluminium et de fer ; dans la réaction, l'argile est réduite et l'aluminium métallique pénètre ensuite dans le fer. L'acier alumineux ainsi produit peut constituer de très bons aimants permanents ; on peut faire de même des alliages d'argent et d'aluminium et de tous autres métaux.

Le procédé Weiss consiste à former des alliages d'aluminium par l'action directe du chlore sur les aluminates de potassium, de sodium, de magnésium, etc.

Le procédé Pearson consiste à mélanger de la cryolithe avec de la bauxite, du kaolin ou de l'alumine hydratée dans des proportions déterminées et à chauffer le mélange avec du coke additionné de chlorure de calcium, de chaux ou de carbonate de chaux. Après deux heures de chauffe, on obtient de l'aluminium réparti en globules dans la masse et que l'on réunit à l'aide d'un fondant.

Le procédé Grabau est analogue au procédé Netto, au moins dans son principe ; il n'en diffère que par la substitution du fluorure d'aluminium à la cryolithe naturelle.

Dans le procédé Reillon, Montagne et Bourgerel, qui a été breveté en 1887, on traite l'alumine par le charbon et le sulfure de carbone; on mélange d'abord l'alumine avec du noir de fumée, en y ajoutant de l'huile ou du goudron, de manière à former une pâte épaisse, puis après avoir chauffé assez fortement le tout afin d'obtenir un charbon alumineux, on casse ce dernier en petits fragments que l'on introduits dans une cornue à deux tubulures : l'une sert à faire passer un courant de sulfure de carbone et l'autre permet à l'acide carbonique produit pendant la réaction de s'échapper librement. Le sulfure d'aluminium ainsi obtenu est traité à haute température dans une cornue semblable à la précédente, dans laquelle on fait passer un courant de gaz hydrocarboné ;

l'aluminium pur reste au fond de la cornue et il se dégage de l'acide sulfhydrique.

Tous les procédés dont nous venons de parler n'ont pas reçu d'application industrielle à part ceux de Castner et de Netto qui sont à peu près les seuls présentant de l'intérêt. Aujourd'hui l'aluminium est presque exclusivement fabriqué à l'aide des méthodes d'électrolyse, qui ont permis d'abaisser le prix de ce métal à 2,70 fr. le kilogramme environ, alors qu'il y a vingt ans à peine, il était de 60 francs.

Parmi les méthodes purement électrothermiques, nous ne ferons qu'indiquer le procédé Cowles, inventé en 1884 puis modifié dans le courant des années 1886 et 1887 et qui avait pour but la fabrication des alliages d'aluminium. En principe, on prenait de l'alumine (bauxite, émeri ou corindon) et on la mélangeait avec du charbon : on faisait du mélange un prisme carré et on le recouvrait de charbon pulvérisé. Celui-ci étant placé dans un four en briques réfractaires percé d'ouvertures à sa partie supérieure pour le dégagement des gaz, on le soumettait à la haute température d'un arc voltaïque produit entre deux faisceaux de baguettes de charbons légèrement inclinées sur l'horizontale. Celui-ci produisait la réduction et la fusion du mélange en même temps qu'il permettait à l'aluminium libéré de son oxyde de s'allier avec le métal dont on voulait obtenir l'alliage et qui était introduit dans l'appareil au moment de l'opération.

Les derniers perfectionnements apportés au procédé Cowles ont permis de produire 90 kilogrammes de bronze d'aluminium à 14 p. 100 d'aluminium en une heure et demie environ ; le courant nécessaire pour cette production était de 4000 ampères d'intensité sous 60 volts de tension.

Préparation électrolytique de l'aluminium par voie aqueuse. — D'après Borchers, l'électrolyse des sels d'aluminium en solution aqueuse ou dans des dissolvants qui contiennent de l'hydrogène et de l'oxygène donne toujours des hydrates d'oxyde, mais jamais de métal. Dans quelques cas, il peut se produire un métal connu mais non de l'aluminium. Malgré cela, il n'est pas rare de rencontrer des inventeurs qui prétendent avoir obtenu directement

de l'aluminium en décomposant, par le courant électrique, des solutions aqueuses de sels d'aluminium. C'est ainsi que Thomes et Tilly, électrolysant une solution aqueuse d'hydroxyde d'aluminium fraîchement précipité dans le cyanure de potassium, ont cru obtenir le métal.

En 1854, le journal de Dingler indiqua un procédé qui, d'après son inventeur, permettait d'obtenir l'aluminium à l'état de dépôt galvanique sur des barres de cuivre. Pour arriver à ce soi-disant dépôt métallique, Gore faisait bouillir pendant une heure, dans de l'acide chlorhydrique, un excès d'alumine hydratée complètement desséchée ; on décantait ensuite le liquide clair et on l'étendait avec à peu près le sixième de son volume d'eau. Dans ce liquide était disposé un vase d'argile poreuse contenant une plaque de zinc amalgamé et de l'acide sulfurique étendu de 12 fois son volume d'eau. La plaque de zinc était alors mise en communication à l'aide d'un fil métallique avec une lame de cuivre de mêmes dimensions placée dans la solution d'alumine. Après quelques heures d'expérience, la lame de cuivre était recouverte d'un enduit d'aluminium ayant la teinte du plomb et qui, une fois poli, devenait blanc comme le platine et ne se ternissait ni à l'air, ni dans l'eau ; de plus, il n'était attaqué ni par l'acide sulfurique concentré, ni par l'acide sulfurique étendu d'eau, ni par l'acide nitrique.

Les propriétés que Gore attribue au métal qu'il a obtenu sont cependant insuffisantes pour qu'on soit obligé d'admettre qu'on se trouve bien en présence d'aluminium. Il est très probable que la couche de métal qui se déposait sur la lame de cuivre n'était autre chose que du zinc, séparé par réduction du sulfate de zinc formé aux dépens de l'acide sulfurique dilué et de la plaque de zinc contenus dans le vase poreux.

Dans l'état actuel de nos connaissances, la préparation de l'aluminium par électrolyse des solutions aqueuses de sels d'aluminium ne semble pas devoir aboutir à d'heureux résultats. Mais il n'en est pas de même de l'électrolyse des combinaisons d'aluminium fondues qui va être étudiée plus en détail dans les lignes qui suivent.

Electrolyse des combinaisons d'aluminium fondues. — Choix de l'électrolyte. — C'est Davy qui prépara le premier un alliage

d'aluminium et de fer au moyen du courant électrique en électrolysant une couche d'alumine humectée d'eau et fortement tassée, disposée sur une lame de platine communiquant avec le pôle positif d'une pile de Volta (1000 couples de plaques). Un fil de fer pénétrait légèrement dans la masse d'alumine et communiquait par l'autre extrémité avec le pôle négatif de la pile. Cette disposition était donc comparable à celle qu'il avait auparavant employée pour la préparation du potassium et du sodium. Le fil de fer entra en fusion dès le passage du courant à travers l'électrolyte et il forma avec le métal provenant de la réduction de l'alumine, un alliage de fer et d'aluminium.

En 1854, Henri Sainte-Claire Deville présenta à l'Académie des Sciences un mémoire dans lequel il mentionnait la préparation possible de l'aluminium au moyen du courant électrique, en se servant comme électrolyte d'une combinaison d'aluminium possédant à la fois le caractère infusible et ne contenant, comme métal séparable, que de l'aluminium. Cette combinaison a été trouvée dans le chlorure double d'aluminium et de sodium, dont la préparation est une opération accessoire de l'extraction de l'aluminium du chlorure d'aluminium et de sodium. Ce chlorure fond à 185° environ et il est encore stable à une température assez élevée, bien qu'il se volatilise au-dessous du point de fusion de l'aluminium. Il remplit donc toutes les conditions imposées.

Voici maintenant comment Deville décrit la marche de cette préparation :

« Je plaçai ce chlorure, dit-il, dans un creuset en porcelaine qui, au moyen d'une plaque de même matière, était divisé, mais d'une manière incomplète, en deux cellules, et je le décomposai à l'aide d'une batterie de cinq éléments, en élevant continuellement la température du sel, mais sans cependant dépasser le point de fusion de l'aluminium. Ce point atteint, le courant fut interrompu, le diaphragme et les électrodes furent retirés du creuset, et celui-ci fut chauffé au rouge vif pendant un certain temps. On trouva alors au fond du creuset un régule d'aluminium qui fut réduit en plaques à l'aide d'un marteau. Il s'était déposé sur le métal une grande quantité de charbon, qui provenait de l'élec-

trode positive fortement rongée, laquelle était formée d'une baguette de charbon de cornue dense ».

Cette disposition d'appareil, que Deville reconnaît à peu près semblable à celle que Bunsen avait employée presqu'en même temps pour la préparation du magnésium, était donc encore à perfectionner. Aussi après de nombreuses recherches, Deville s'est arrêté au dispositif représenté par la figure 313. L'appareil se compose essentiellement d'un creuset en porcelaine P placé à l'intérieur d'un autre creuset de Hesse H. Un couvercle D surmontant le tout est pourvu d'une ouverture qui laisse passer une lame de platine K constituant la cathode ; une seconde ouverture sert pour l'introduction d'un vase poreux R. Dans ce dernier est suspendue l'anode A constituée par une baguette de charbon de cornue. Le fond du vase poreux ne touche pas la partie inférieure du creuset P. Celui-ci et le vase poreux sont remplis jusqu'à la même hauteur de chlorure double d'aluminium et de sodium fondu.

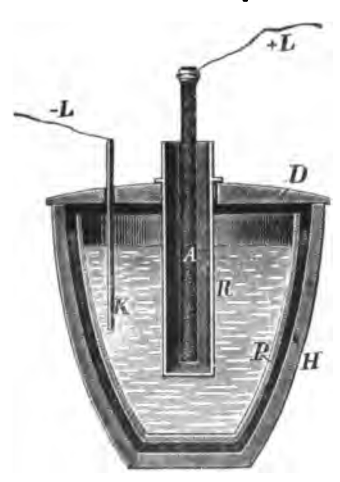


Fig. 313. — Appareil de Deville pour la préparation électrolytique de l'aluminium.

Une fois le courant établi (deux éléments suffisent), l'aluminium se dépose sur la lame de platine K sous forme d'une couche brillante. De temps en temps, on enlève la lame de platine, on en détache l'aluminium qui s'y est concentré et on la remet en place pour une nouevlle opération.

Le chlorure double servant d'électrolyte était préparé en mélangeant et chauffant ensemble deux parties de chlorure d'aluminium sec et une partie de sel marin : la combinaison s'effectue vers 200°, avec dégagement de chaleur, et l'on obtient dans ces conditions une masse fondue douée d'une grande fluidité.

Nous n'avons pas à insister ici sur les différents inconvénients qui se sont opposés à l'emploi pratique de ce procédé dans l'industrie, mais nous devons reconnaître que le principe de nos méthodes actuelles de travail, c'est-à-dire celles qui concernent

l'électrolyse des combinaisons d'aluminium fondues, a été établi sur ces travaux.

A côté de ce procédé qui, à plus d'un titre, mérite de l'intérêt, nous devons citer celui de Graetzel qui consiste à électrolyser des chlorures ou des fluorures fondus et qui n'a pas grande valeur, bien qu'il ait été indiqué dans plusieurs traités de chimie comme tout à fait convenable et comme appliqué. Ceux de Grabau, d'Henderson, de Winkler, de Diehl présentent quelques particularités intéressantes quant au choix de l'électrolyte, mais il est fort douteux que leur application donne jamais des résultats satisfaisants, quant au rendement et au prix de l'aluminium fabriqué.

En 1886, le D[r] Kleiner put extraire l'aluminium de la cryolithe en électrolysant cette dernière dans un creuset de graphite; l'anode était constituée par du charbon et la cathode par une plaque de cuivre refroidie. Ces essais furent repris en 1888 par Kiliani. En 1886, Héroult prit également un premier brevet pour la préparation de l'aluminium par électrolyse de l'alumine dissoute dans la cryolithe fondue, puis un second en 1887, complétant le premier quant à l'utilisation du courant électrique comme source de chaleur. Minet obtint également des résultats intéressants en 1887, 1888 et 1891, dans l'usine de MM. Bernard frères, en électrolysant un mélange de 70 parties de chlorure de sodium et de 30 parties de cryolithe.

Le procédé Hall est analogue à celui d'Héroult. Il consiste à électrolyser un mélange de fluorure double d'aluminium et de sels alcalins ou alcalino-terreux en utilisant l'un ou l'autre des dispositifs représentés par les figures 314 et 315. Les électrodes 3 et 4 peuvent être constituées par du charbon et le creuset est également recouvert sur sa paroi interne d'une couche de charbon. Suivant le but immédiat de l'appareil, on peut utiliser une cloison 6 entre les deux électrodes ou la supprimer; une source de chaleur est nécessaire à la bonne marche de l'expérience.

Quant au procédé Péniakoff, utilisé en Belgique, il est basé sur l'électrolyse du sulfure d'aluminium.

Au cours de ses premières recherches sur la fabrication de l'aluminium, M. Minet a formulé les conditions que doivent remplir l'électrolyte proprement dit et son dissolvant : ces corps doi-

vent avoir un point de fusion peu élevé, posséder à l'état fondu une fluidité convenable, une densité inférieure à celle de l'aluminium fondu, une tension de volatilisation peu importante et une résistivité électrique aussi faible que possible. Au point de vue chimique, le composé qu'il s'agit d'électrolyser doit être choisi parmi les moins exothermiques ; cette condition n'est pas aussi

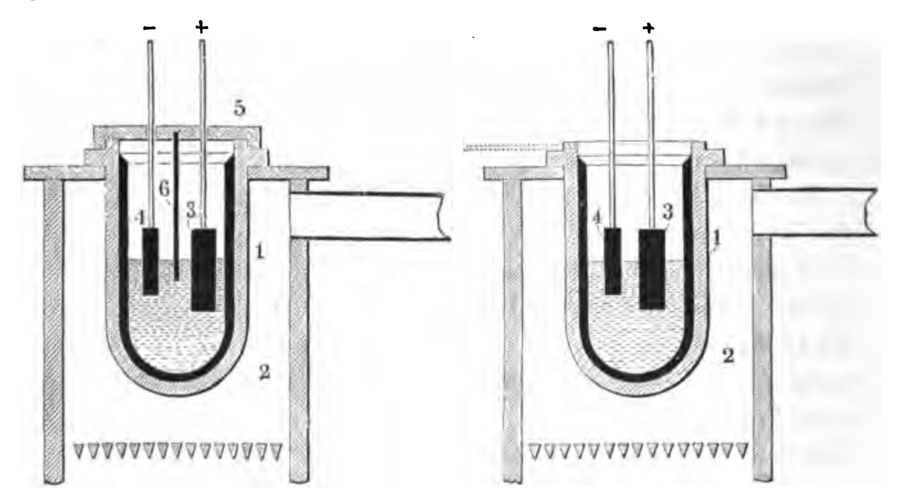


Fig. 314 et 315. — Dispositifs de l'appareil de Hall pour la préparation électrolytique de l'aluminium.

essentielle que celles qui précèdent, mais elle correspond à une dépense d'énergie minima et elle abaisse par suite le prix de revient du métal.

M. Gustave Gin a montré par le calcul que ce prix de revient de l'aluminium dépend beaucoup moins de la plus ou moins facile décomposition de l'électrolyte que du prix de revient de cet électrolyte lui-même, qu'il s'agisse du fluorure d'aluminium, de l'alumine ou du sulfure d'aluminium. Le problème économique serait donc, d'après lui, plutôt d'ordre chimique que d'ordre électrochimique.

Procédé Minet : bain composé de cryolithe, de chlorure de sodium et d'alumine. — Le procédé qu'a employé M. Minet pour la fabrication de l'aluminium repose sur l'électrolyse d'un bain fondu composé d'un mélange de fluorure double d'aluminium et de

sodium et de chlorures et fluorures de métaux alcalins et alcalino-terreux; le but principal de cette addition de sels étrangers est d'abaisser la température de fusion du bain en lui conservant en même temps une fluidité suffisante.

Ce bain est contenu dans une cuve en fonte garnie ou non intérieurement d'une couche de charbon aggloméré; il est amené à l'état de fusion ignée et maintenu liquide par le courant qui le traverse, ou bien en partie par le courant et en partie par une source de chaleur extérieure. Les électrodes sont constituées par du charbon aggloméré. Le bain est alimenté par un mélange d'alumine, de fluorure d'aluminium et des différents sels qui constituent l'électrolyte, de manière que son niveau et sa composition restent constantes.

Les premières recherches de M. Minet durèrent deux années, pendant lesquelles ses savantes méthodes reçurent deux applications successives : ce fut d'abord à Paris que son procédé fut mis en application, impasse du Moulin-Joli (1887), puis à Creil (1888) dans l'usine Bernard; cette usine fut ensuite transportée à Saint-Michel-de-Maurienne (1891) où cet industriel avait à sa disposition une puissance hydraulique de 500 chevaux.

M. Minet a imaginé trois types principaux de fours à électrolyse que nous allons décrire :

1° *Four à deux électrodes et à source de chaleur extérieure.* — Ce premier type de four (fig. 316) se compose d'une cuve en fonte de fer V de forme parallélipipédique, possédant sur sa face extérieure une garniture en maçonnerie M destinée à la protéger contre les gaz chauds qui l'entourent; le bain liquide est maintenu fondu à la fois par le courant et par un foyer extérieur au four. L'électrode négative C est disposée au-dessus d'un petit creuset en charbon *cc* de même constitution que les électrodes et c'est dans ce creuset que s'écoule l'aluminium au fur et à mesure que l'action du courant le porte sur la cathode.

Un dispositif très ingénieux a été imaginé par l'inventeur dans le but d'empêcher le creuset *cc* d'être attaqué dans le bain qu'il contient; ce dispositif consiste à mettre la cuve en dérivation sur la cathode par l'intermédiaire d'une résistance R, calculée de

façon qu'il ne passe dans la cuve que le vingtième environ du courant total. De la sorte, le bain ne se charge pas de sels de fer et les parois intérieures de la cuve sont constamment recouvertes d'une couche très mince d'aluminium qui se dépose comme sur la cathode de charbon, mais en très faible quantité, en garantissant ainsi la cuve de toute attaque possible de l'électrolyte.

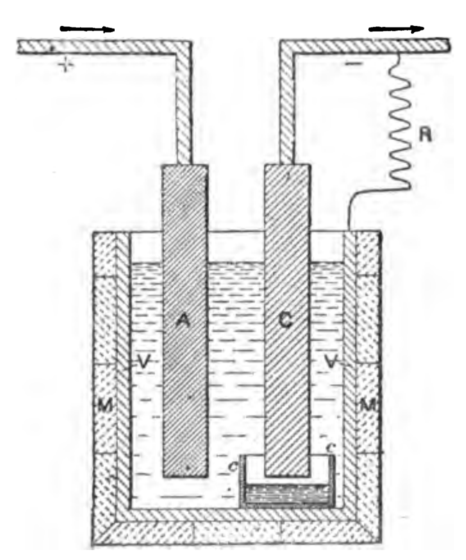


Fig. 316. — Appareil de Minet pour la préparation électrolytique de l'aluminium (premier dispositif).

M. Minet a obtenu, en 1887, avec ce type de four, de l'aluminium ne contenant que 0,51 p. 100 d'impuretés, constituées par 0,33 p. 100 de silicium et 0,18 p. 100 de fer. Le seul inconvénient de ce four réside dans le peu de durée de la cuve, sujette à une double détérioration : celle causée par l'aluminium qui, en se répandant dans l'épaisseur du fer, forme un alliage fusible de ferro-aluminium et celle causée par les gaz chauds qui entourent le creuset. Après dix jours environ de marche, la cuve est mise hors de service.

2° *Four à une électrode et sans source de chaleur extérieure.* — Cet appareil (fig. 317), qui présente un notable perfectionnement sur le précédent, se compose d'une cuve V ayant la forme d'un parallélipipède, comme dans le premier four, mais dans laquelle la couche extérieure en matière réfractaire est supprimée par suite de l'absence de foyer extérieur. Elle est garnie intérieurement d'une couche épaisse de charbon C remplissant le rôle d'électrode négative, sur laquelle doit se déposer le métal A*l*; on l'appelle la « cuve-cathode ».

Lorsque l'électrolyse commence, l'aluminium produit est très pur, car la proportion de fer peut être seulement de 0,1 p. 100 à

0,2 p. 100; mais, par suite de la température élevée qui règne dans le four par le seul fait du passage du courant, la garniture de charbon se laisse peu à peu pénétrer par le bain qui, par suite, est en contact électrique avec la cuve métallique; celle-ci étant de cette façon en communication avec la cathode, reçoit sur ses parois intérieures de l'aluminium accompagné de sodium, ce dernier étant dû à la décomposition du chlorure ou du fluorure de sodium par le courant qui traverse l'électrolyte. Ce sodium, qui ne trouve qu'une quantité insuffisante de fluorure d'aluminium pour pouvoir disparaître, se répand dans la masse de la garniture qu'il détériore plus ou moins rapidement.

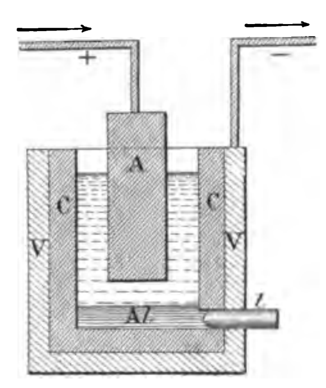


Fig. 317. — Appareil de Minet pour la préparation électrolytique de l'aluminium (deuxième dispositif).

M. Minet a tiré un très bon parti de ce four en l'utilisant pour fabriquer des alliages d'aluminium. Pour cela, il a constitué la cuve contenant le mélange fondu par le métal ou l'un des métaux qui entrent dans l'alliage. De cette façon, si, dans le cours de l'opération, il se produit une corrosion de la garniture intérieure, celle-ci n'amène pas d'autres impuretés que celles de l'alliage même qui, à proprement parler, n'en est pas une au point de vue du résultat; les dernières traces de fer disparaissent ainsi du métal obtenu.

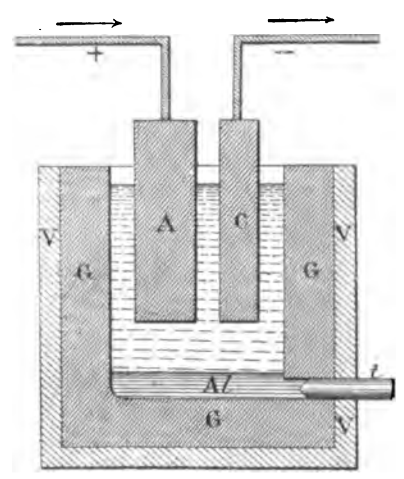


Fig. 318. — Appareil de Minet pour la préparation électrolytique de l'aluminium (troisième dispositif).

3° *Four à deux électrodes et sans source de chaleur extérieure.* — Ce four, dans lequel le courant agit seul, comme dans le second type, pour échauffer et électrolyser le mélange des sels, se compose d'une cuve métallique V gar-

nie intérieurement d'une épaisse couche de charbon G, indépendante des électrodes A et C (fig. 318). L'aluminium produit au cours de la réaction s'écoule de la cathode dans une cavité ménagée au centre même du fond de la garniture, d'où on le retire par un trou de coulée *t* situé à la base du four.

Ce type d'appareil présente deux grands avantages sur le précédent : le premier résulte de ce que la garniture intérieure n'étant le siège d'aucune action électrolytique, dure beaucoup plus longtemps ; le second provient de l'épaisseur de la couche de charbon, qui permet de maintenir la cuve métallique extérieure à une température très inférieure à celle du bain. Il n'existe donc dans ce type de four aucune communication avec la cuve métallique et la masse liquide en fusion. On peut, en refroidissant suffisamment la cuve extérieure, constituer celle-ci par de l'aluminium métallique ; le métal obtenu finalement ne renferme alors comme impuretés que des traces de silicium.

Constantes électrolytiques et rendement des appareils de Minet. — Dans les fours Minet, la force électromotrice de décomposition de l'électrolyte est de 3 volts environ. La résistance de l'appareil électrolytique dépend des dimensions des électrodes et celles-ci sont déterminées de façon que la différence de potentiel aux électrodes correspondant à l'intensité de régime soit de 5 ou 6 volts lorsqu'on emploie une source de chaleur extérieure à l'appareil. Dans ce cas le produit de la résistance intérieure de l'appareil par l'intensité est de 2 à 3 volts. Dans le cas contraire, c'est-à-dire lorsque la chaleur nécessaire à la fusion de l'électrolyte est tout entière empruntée au courant lui-même, ce produit est de 4 à 5,5 volts et la différence de potentiel aux électrodes varie entre 7 et 8,5 volts, suivant que la cuve métallique est garnie intérieurement ou non d'une couche de charbon.

En faisant varier les dimensions de la cuve et celles des électrodes, il est toujours facile de maintenir sensiblement constante la différence de potentiel aux électrodes pour des intensités de courant comprises entre 90 et 1 500 ampères, la valeur de E oscillant entre 4,55 et 6,35 volts ; une partie de la chaleur est alors empruntée à une source extérieure et l'appareil est du premier

type. Lorsque les calories nécessaires à l'opération sont empruntées uniquement au courant, les valeurs de E sont de 8,25 volts avec les cuves garnies intérieurement de charbon et de 7,75 avec les cuves non garnies intérieurement.

Quant à la quantité de métal produite en fonction de la quantité d'électricité mise en jeu dans la décomposition électrolytique, nous devons nous rappeler que la théorie indique qu'un courant de 1 ampère-heure dépose 340 milligrammes d'aluminium.

Dans les appareils Minet, le rendement du système, c'est-à-dire le rapport entre la quantité de métal produite et celle que donne la théorie, s'élève de 52 p. 100 à 70 p. 100 avec les cathodes en charbon ou les cuves garnies de cette matière, et de 52 p. 100 à 90 p. 100 avec les cathodes en fer ou les cuves non garnies.

Procédé Héroult : bain composé d'alumine et de cryolithe. — Comme nous l'avons indiqué précédemment, le procédé Héroult consiste à électrolyser l'alumine fondue dans un bain de cryolithe. Dans ce procédé, on s'est particulièrement attaché à la production d'aluminium très pur, et pour cela on choisit des matières premières aussi exemptes que possible d'impuretés. En effet, une quantité même très faible de silice contenue dans le mélange passe, au moment de l'électrolyse, dans le bain métallique d'aluminium à l'état de silicium et lui constitue sa principale impureté.

Pour éviter la présence de la silice, on choisit, de préférence à la bauxite blanche qui paraît physiquement très pure mais qui renferme beaucoup de silice, la bauxite rouge, beaucoup plus pure et dont la principale matière étrangère est le fer, qu'il est toujours facile d'éliminer. Ce minéral qui est très abondant, en France, dans le département du Var (au Luc), est transporté en grande partie en Amérique; mais, dans certaines usines américaines, on emploie aussi le composé d'alumine répondant à la formule $Al^2O^3, 2H^2O$, qui constitue le minéral désigné sous le nom de gibbsite.

Un des premiers appareils de M. Héroult, utilisé dans les usines de Neuhausen et de Froges, se composait (fig. 319), d'un creuset en fer, isolé et muni d'un revêtement en charbon de bois. On introduit

par son fond le pôle négatif constitué par une tige cylindrique de métal terminée à l'intérieur du four par une plaque de plus grande surface, tandis que le pôle positif ou anode consiste en une grosse baguette de charbon, généralement suspendue dans le vase au-dessous du pôle négatif et sur son prolongement. Une solution d'oxyde d'aluminium (alumine) dans de la cryolithe sert d'électrolyte. Le chauffage de la masse fondue a lieu par la chaleur provenant de la très haute densité de courant qui traverse le mélange liquide. Au début de l'opération, le creuset doit être chargé avec un peu de cryolithe, et plus tard avec de l'alumine; on ajoute de l'alumine au fur et à mesure que le métal se sépare du liquide ; au bout d'un certain temps, c'est ce métal lui-même qui, répandu au fond de la cuve, vient former l'électrode négative du système. L'aluminium, une fois déposé en couche d'épaisseur suffisante, est extrait de temps en temps de l'appareil par un trou de coulée situé à la partie inférieure du four. Quant à l'oxygène provenant de la décomposition de l'alumine, il se porte au pôle positif et se combine avec l'électrode de charbon, à haute température, pour former de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone.

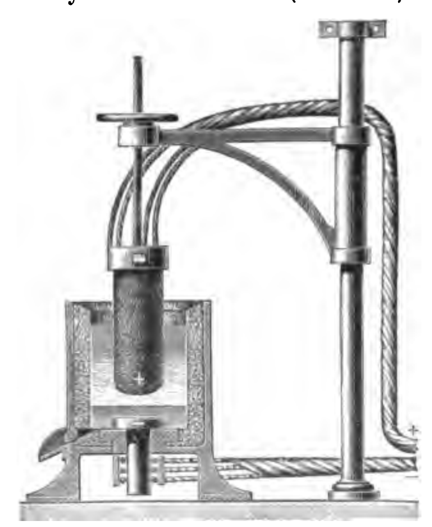


Fig. 319. — Appareil de Héroult pour la préparation électrolytique de l'aluminium (premier dispositif).

En France, on utilise deux procédés pour extraire l'alumine de la bauxite. Le procédé Péchiney consiste à fondre, au four à réverbère, la bauxite avec un mélange de carbonate de soude et de charbon ; on effectue ensuite une lessive partielle, on enlève l'aluminate de sodium qui a pris naissance et on laisse la silice. On chauffe alors sous pression : la silice entraînée se précipite sous forme de silico-aluminate insoluble et, après une filtration de la masse ainsi obtenue, on précipite l'alumine par l'anhydride car-

bonique ; finalement, on calcine le produit afin de le débarrasser de l'humidité qu'il contient ; la quantité de silice qu'il conserve est de 2 à 3 p. 100 environ.

Le procédé Bayer consiste à traiter l'aluminate obtenu après la première réaction par de l'alumine provenant d'une opération antérieure et à agiter constamment le mélange : l'alumine de l'aluminate de soude est entraînée et se dépose en masse cristalline.

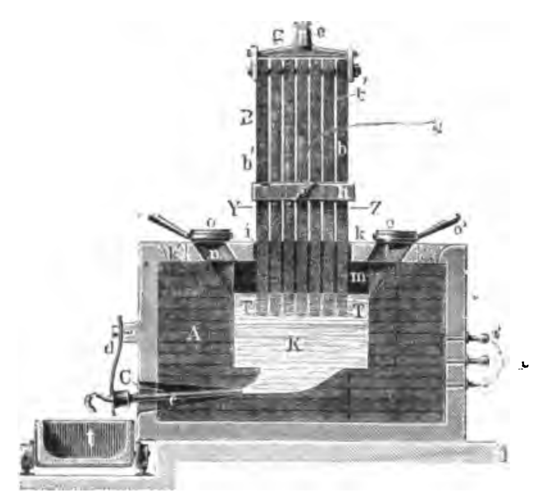


Fig. 320. — Appareil industriel Héroult pour la préparation de l'aluminium (deuxième dispositif).

L'appareil employé actuellement pour fabriquer électrolytiquement de l'aluminium par la méthode de M. Héroult ne diffère pas en théorie de celui que nous venons de décrire. Il se compose essentiellement d'un bloc de charbon A servant de cathode (fig. 320) et ayant une épaisseur de 15 à 20 centimètres, disposé dans une cuve *a* en fonte isolée du sol. Les anodes B sont constituées par des matières premières exemptes le plus possible d'impuretés, principalement de fer ou de silice, qui se retrouveraient ensuite dans l'aluminium obtenu. On les fabrique généralement avec du coke ou du charbon de bois et du goudron pour former l'aggloméré ou encore avec du charbon électro-graphitique. La tête de l'anode est serrée entre des pinces et supportée par une pièce *g* permettant de l'élever ou de l'abaisser selon les besoins. Lorsque les fours sont d'une grande puissance, on constitue

l'anode par un faisceau de tiges de charbon *b b'* maintenues par un cadre métallique *h* et aboutissant au même pôle. On charge l'appareil au moyen des deux ouvertures *m* et *n* qui servent en même temps au dégagement des gaz produits au cours de l'opération. A la partie inférieure, se trouve un trou de coulée C permettant d'évacuer le métal et de le recueillir dans un récipient approprié *t* monté sur roues.

Marche de l'opération dans le procédé Héroult. — Pour mettre en marche l'opération, on commence par placer dans le four une certaine quantité d'alumine mélangée de cryolithe, puis l'on fait passer le courant en abaissant l'électrode supérieure, de manière à produire la fusion de la cryolithe; lorsqu'on en est arrivé là, on élève peu à peu l'électrode et l'on ajoute une certaine quantité du mélange ; quand le bain a atteint une hauteur déterminée d'avance, on alimente seulement le four avec de l'alumine.

Afin d'éviter le refroidissement du bain liquide au contact de l'air et la combustion de l'électrode supérieure au niveau du liquide, on recouvre celui-ci de poussière de charbon obtenue par le broyage de débris d'électrodes ; de plus, pour supprimer les actions nuisibles provenant de la trop grande résistance de l'électrolyte, on dose rigoureusement les quantités de cryolithe et d'alumine à ajouter au bain, au fur et à mesure que l'alumine se décompose et qu'il s'effectue des pertes de cryolithe.

On peut suivre l'opération au moyen d'un voltmètre, ou simplement à l'aide d'une lampe électrique à incandescence de 10 volts environ mise en dérivation aux bornes du bain; lorsque le four fonctionne bien, le filament de la lampe ne doit pas dépasser le rouge ; mais lorsque la résistance augmente et par suite la différence de potentiel aux bornes, le fil de la lampe se met à briller de plus en plus ; ces indications suffisent à l'ouvrier pour le guider dans la marche de l'opération.

Pour produire une tonne d'aluminium, il faut consommer environ, par simple combustion, 700 kilogrammes de charbon cathodique; mais pratiquement, la consommation est beaucoup plus grande. Il faut avoir bien soin, pour réduire l'usure de la cathode au minimum, d'enfoncer celle-ci dans le bain au fur et à mesure qu'elle

se consume. On coule le métal obtenu par le trou de décharge qui, pendant l'opération, est fermé par un tampon de fer entouré de pâte à anode non cuite ; le métal fondu est reçu dans une poche en fer. Il est alors très brillant et très pur ; on le recueille finalement dans une lingotière.

Quant aux alliages d'aluminium, ils ne sont pas préparés directement dans ce procédé, car on a remarqué qu'il y avait avantage à fabriquer d'abord de l'aluminium pur et à le refondre ensuite avec lé ou les métaux dont on veut obtenir l'alliage.

Procédé Gin : électrolyse d'un mélange en proportions définies de fluorure d'aluminium et de sulfure de sodium. — Il existe différents procédés de fabrication de l'aluminium au moyen du sulfure de ce métal ; tels sont ceux de Péniakoff et de Gooch et celui plus récent de Gin. Ce dernier présente surtout de l'intérêt en ce sens qu'il permet de fabriquer de l'aluminium avec régénération continue du dissolvant électrolytique et des réactifs intermédiaires. Il consiste à électrolyser un mélange en proportions définies de fluorure d'aluminium et de sulfure de sodium dans lequel sont en présence une molécule du premier corps pour trois molécules du second, d'après la formule $Al^2F^6 + 3Na^2S$. La fusion de cet électrolyte s'effectue à une température un peu supérieure à 700° centigrades, et elle est facilitée par le dégagement calorifique qui accompagne la réaction réciproque des éléments.

Il y a lieu de considérer trois phases dans cette fabrication : la préparation de l'électrolyte, la conduite de l'opération et la régénération des produits servant à cette préparation.

a. *Préparation de l'électrolyte.* — Un point très important du procédé Gin réside dans le mode de préparation de l'électrolyte ainsi que dans la récupération et la régénération des produits intermédiaires, par une suite d'opérations formant un cycle fermé continu, dont les phases successives sont solidaires les unes des autres et dont le principe consiste à partir de la bauxite brute comme unique matière première, pour aboutir à l'aluminium comme produit fabriqué.

De la bauxite brute, on tire tout d'abord le fluorure d'aluminium

par la méthode suivante : la bauxite desséchée sans calcination, puis réduite en poudre, est attaquée à la température ordinaire par de l'acide fluorhydrique en solution dans un appareil malaxeur dont les parois sont garnies de plomb. Il se forme des fluorures d'aluminium et de fer et des fluosilicates et fluotitanates d'aluminium suivant les réactions suivantes :

$$Al^2O^3 + 6HF = Al^2F^6 + 3H^2O ; Fe^2O^3 + 6HF = Fe^2F^6 + 3H^2O ;$$
$$Al^2O^3 + 3SiO^2 + 18HF = 3SiF^4, Al^2F^6 + 9H^2O ;$$
$$Al^2O^3 + 3TiO^2 + 18HF = 3TiF^4, Al^2F^6 + 9H^2O.$$

On élimine le fer et les acides silicique et titanique par l'artifice suivant : dans la solution contenant les fluorures et fluosels formés comme il vient d'être dit, on ajoute de l'alumine hydratée qui précipite d'abord le fer, puis les acides silicique et titanique, d'après les réactions exothermiques suivantes :

$$Fe^2F^6 + Al^2O^3 = Fe^2O^3 + Al^2F^6 ;$$
$$3SiF^4, Al^2F^6 + 2Al^2O^3 = 3SiO^2 + 3Al^2F^6 ;$$
$$3TiF^4, Al^2F^6 + 2Al^2O^3 = 3TiO^2 + 3Al^2F^6.$$

Ces réactions se produisent à la température ordinaire, mais elles sont accélérées par un chauffage à 60° environ.

La précipitation chimique qui précède n'exige pas l'intervention d'alumine pure ; la bauxite délayée dans l'eau et mise en digestion dans la solution donne une action aussi complète quoique moins rapide.

On peut du reste se contenter d'une première épuration approximative, que l'on complète par l'intervention de l'aluminate de baryum ; on a les réactions :

$$4Fe^2F^6 + 3Al^2O^4Ba = 3Al^2F^6 + Al^2F^6, 3BaF^2 + 4Fe^2O^3 ;$$
$$2(3SiF^4, Al^2F^6) + 3Al^2O^4Ba = 4Al^2F^6 + Al^2F^6, 3BaF^2 + 6SiO^2.$$

Les précipités barytiques, par leur grande densité, entraînent rapidement la silice et l'oxyde de fer et la clarification des liqueurs s'opère promptement. Lorsque la précipitation est terminée, la lessive ne contient plus en solution que du fluorure d'aluminium ; on la soumet à l'ébullition pour rassembler le précipité de peroxyde de fer qui reste en suspension, et on la refoule dans un

filtre-presse, d'où l'on extrait une solution de fluorure d'aluminium. Cette solution concentrée par évaporation donne, après refroidissement, un précipité de fluorure d'aluminium hydraté, qui est séparé de l'eau-mère, essoré, séché et déshydraté dans un four à moufle chauffé au rouge sombre. L'eau-mère rentre ensuite en opération avec de nouvelles liqueurs.

L'élément principal de l'électrolyse étant obtenu, on fabrique d'autre part le sulfure de sodium par réduction du sulfate anhydre suivant la réaction classique suivante :

$$SO^4Na^2 + 2C = Na^2S + 2CO^2.$$

Cette réduction s'effectue dans un four à moufle dont la sole est revêtue de magnésie agglomérée, corps inattaquable par le sulfure de sodium.

b. *Conduite de l'opération.* — Lorsque le mélange de fluorure d'aluminium et de sulfure de sodium entre en fusion, les deux composés réagissent l'un sur l'autre, échangent leurs métalloïdes et il se forme un nouveau mélange, composé de fluoaluminate et de sulfoaluminate de sodium, d'après l'équation chimique suivante :

$$2(Al^2F^6 + 3Na^2S) = (Al^2F^6, 6NaF) + (Al^2S^3, 3Na^2S).$$

La formation de la cryolithe sodique $Al^2F^6, 6NaF$ dégage 39,7 calories et celle du sulfosel $Al^2S^3, 3Na^2S$, environ 12 calories, de telle sorte que la réaction précédente est nettement exothermique et dégage 75,4 calories. Le sulfoaluminate, dont la chaleur de formation est beaucoup plus faible que celle du fluoaluminate, est seul décomposé par le courant : l'aluminium se porte à la cathode et le soufre à l'anode, en même temps que le sulfure de sodium réagit sur le fluoaluminate pour fournir une nouvelle quantité de sulfure d'aluminium qui s'électrolyse à son tour. Les décompositions électrolytiques et les réactions secondaires se passent suivant les formules suivantes :

$$(Al^2F^6, 6NaF) + Al^2S^3, 3Na^2S = 2Al + (Al^2F^6, 6NaF) + 3Na^2S + 3S;$$
$$Al^2F^6, 6NaF + 3Na^2S = Al^2S^3 + 12NaF;$$
$$Al^2S^3 + (12 NaF) = 2Al + (12NaF) + 3S.$$

L'ensemble du phénomène peut se résumer en une seule équation qui est celle-ci :

$$2(Al^2F^6 + 3Na^2S) = 4Al + 12NaF + 6S.$$

Le métal aluminium se dégage à la cathode, tandis que le soufre se porte sur l'anode, accompagné, il est vrai, d'une certaine quantité de sulfure de carbone.

L'opération d'électrolyse s'effectue dans un four semblable à ceux qui sont actuellement en usage et en faisant intervenir un courant d'intensité suffisante pour réaliser la fusion de l'électrolyte et maintenir le bain à une température voisine de 850°C, en même temps que s'opère la réduction électrolytique. On emploie du courant continu à la tension de 5 à 6 volts et une densité de courant limitée à 1 ampère au maximum par centimètre carré de surface active des anodes (en charbon) et à 2,5 ampères au minimum par centimètre carré de cathode.

Il y a avantage à n'employer, dans cette opération, que des anodes multiples, de manière à favoriser l'élimination du soufre libéré à l'état gazeux. Pour éviter que les vapeurs du soufre et de sulfure de carbone ne se répandent dans l'atmosphère, le four est fermé à sa partie supérieure par un couvercle coulissant dans une gaine ; ce couvercle, dans lequel sont enchâssées les têtes des anodes et qui sert en même temps pour la connexion du courant, permet aux vapeurs de s'échapper du four et de se rendre ensuite dans les appareils d'oxydation.

c. *Régénération de l'électrolyte et des produits intermédiaires.* — Le mélange de fluorure d'aluminium et de sulfure de sodium qui a été soumis à la séparation électrolytique donne comme sous-produits, d'une part du soufre mélangé à du sulfure de carbone et d'autre part un résidu de fluorure de sodium, à l'aide desquels on régénère les produits intermédiaires destinés à la fabrication des éléments de l'électrolyte.

Les vapeurs sulfureuses qui se dégagent aux anodes sont d'abord brûlées au contact de l'air, et le mélange chargé d'anhydride sulfureux qui en résulte est dirigé, pour y être transformé en acide sulfurique, soit dans les chambres de plomb, soit dans des

appareils de contact utilisant l'action catalytique connue de l'amiante platinée.

Ce dernier procédé est préférable à celui des chambres de plomb, car il donne du premier jet de l'acide sulfurique à la concentration nécessaire pour l'attaque du fluorure de sodium dont il va être question.

L'acide fluorhydrique dont l'emploi a été indiqué plus haut pour la préparation du fluorure d'aluminium est obtenu par l'action de l'acide sulfurique concentré sur le fluorure de sodium formant le résidu de l'opération électrolytique. L'opération a lieu dans un appareil dont les parois sont garnies de briques en sulfate de baryum aggloméré au moyen de goudron de houille et dont le fond est chauffé à une température comprise entre 250° et 300°. Il se produit la réaction suivante :

$$SO^4H^2 + 2NaF = SO^4Na^2 + 2HF.$$

On peut substituer à la réaction par l'acide sulfurique concentré l'attaque directe par l'anhydride sulfurique gazeux que l'on fait dégager directement des appareils d'oxydation catalytique sur le fluorure de sodium pulvérisé et légèrement humecté. Dans les deux cas, l'acide fluorhydrique est recueilli et condensé par les procédés habituels et il reste du sulfate de sodium anhydre que l'on emploie, comme il a été dit plus haut, pour la préparation du sulfure de sodium.

Comme l'acide fluorhydrique dégagé est utilisé autre part pour l'attaque de la bauxite et la production du fluorure d'aluminium, on voit que les deux produits engendrés par la dernière opération interviennent respectivement dans la préparation des deux éléments de l'électrolyte.

Au lieu d'utiliser simplement le fluorure de sodium pour la régénération de l'acide fluorhydrique et du sulfure de sodium, on peut avoir intérêt à le transformer en soude caustique ou en carbonate de sodium en faisant réagir sur ce composé de l'hydrate ou du carbonate de calcium, de manière à réaliser l'une des deux réactions suivantes :

$$2NaF + CaO^2H^2 = 2NaOH + CaF^2$$
$$\text{ou } 2NaF + CO^3Ca = CO^3Na^2 + CaF^2.$$

Dans les deux cas, la matière de reconstitution de l'acide fluorhydrique devient du fluorure de calcium précipité. Cette variante du cycle proposé permet de réaliser un bénéfice supplémentaire qui dépend uniquement du prix de la houille et de l'écart entre le prix de revient du sulfate de sodium et le prix de vente de la soude ou du carbonate de sodium.

En principe, on ne consomme donc que de la bauxite et du charbon, tandis que les autres matières mises en jeu sont constamment régénérées. En pratique, il se produit des pertes par volatilisation lente du fluorure de sodium qui possède une tension de vapeur sensible à la température du bain ; enfin il se produit d'autres pertes par entraînement dans les produits gazeux, les précipités et les eaux de lavage.

On compense les pertes de soufre et de sodium en introduisant dans le four à sulfure de sodium un excédent calculé de sulfate de sodium pur. L'élimination de fluor s'équilibre au moyen d'un appareil complémentaire dans lequel on prépare de l'acide fluorhydrique provenant d'une source extérieure. Dans la variante, il y a introduction continue de sulfate de sodium, mais l'on produit une quantité correspondante de soude ou de carbonate de sodium.

Le procédé supprime la fabrication délicate et onéreuse de l'alumine pure et la remplace par la préparation bien plus facile du fluorure d'aluminium ; d'autre part, la force contre-électromotrice de polarisation de l'électrolyte n'étant pas supérieure à 1 volt, on réalise une économie d'énergie électrique équivalente à celle qui résulte de l'électrolyse du sulfure d'aluminium, en évitant les difficultés si considérables de préparation et de conservation de ce composé.

Enfin, l'électrolyte, qui est facile à manier, satisfait à toutes les conditions de densité, fusibilité et conductibilité requises pour la fabrication industrielle de l'aluminium.

Appareil électrolyseur Gooch. — Le procédé Gooch, employé pour extraire l'aluminium de son sulfure, consiste à effectuer tout d'abord un mélange de fluorure de sodium et de chlorure d'aluminium, puis à alimenter ce bain fondu d'alumine, en même temps

qu'on y fait passer un courant de sulfure de carbone. Les différentes réactions chimiques qui se passent entre les substances en présence transforment l'alumine en sulfure d'aluminium, lequel est ensuite décomposé par le courant, avec formation d'aluminium métallique.

L'appareil employé pour cette préparation se compose (fig. 321) d'une cuve en fer T, recouverte intérieurement, sur ses parois,

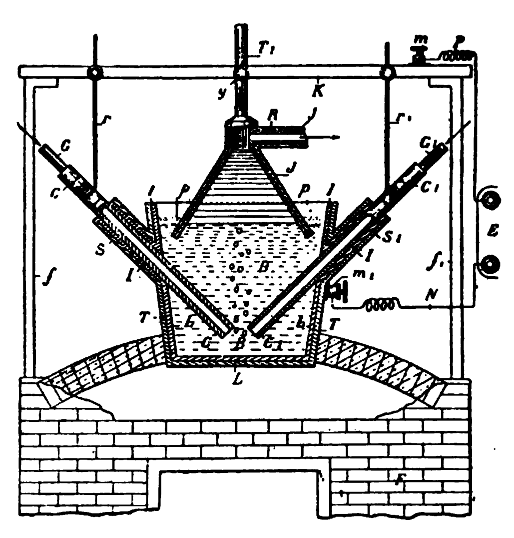


Fig. 321. — Electrolyseur Gooch pour la préparation de l'aluminium à l'aide du sulfure d'aluminium.

d'une brasque de charbon L jusqu'à une certaine hauteur, déterminée généralement par la position des anodes C et C_1. Celles-ci sont inclinées et recouvertes intérieurement d'une couche d'alumine servant de substance isolante ; elles sont creuses de manière à permettre l'arrivée du sulfure de carbone, et sont reliées au moyen des tiges *r* et r^1 et de la barre conductrice K au pôle positif de la source d'énergie électrique.

A la partie supérieure de l'appareil, se trouve une cheminée J en forme d'entonnoir renversé et munie d'un tube R destiné au dégagement des gaz produits au cours de la réaction. Pendant la marche de l'opération, elle plonge légèrement dans le bain, et la surface du tube comprise entre les bords du four et celui de la cheminée est recouverte d'une faible couche

de charbon destinée à éviter le contact du bain avec l'atmosphère.

Pour mettre l'appareil en fonctionnement, on fond d'abord le mélange de fluorure de sodium et de chlorure d'aluminium, puis on introduit une certaine quantité d'alumine dans le bain en fusion et l'on y fait passer un courant de sulfure de carbone. Les gaz produits s'échappent par le tube R, tandis que l'aluminium produit par la décomposition du sulfure d'aluminium qui prend naissance à chaque instant, coule au fond de la cuve où on le recueille.

D'après l'inventeur, on pourrait à l'aide de ce dispositif recouvrer le sulfure de carbone et le soufre et arriver de cette façon à des résultats beaucoup plus économiques.

Procédé Gin par la fabrication électrolytique de l'aluminium au moyen du zinc-sodium et du chlorure d'aluminium. — Ce procédé consiste dans la réduction du chlorure d'aluminium par l'alliage zinc-sodium $ZnNa^2$ à 40 p. 100 de zinc; la bauxite qui sert à cette fabrication est directemant attaquée par le chlore obtenu par l'électrolyse du chlorure double de sodium et de zinc qui fournit simultanément l'alliage réductif; l'électrolyte $InCl^2 + 2NaCl$ est reconstitué par cette même réduction, de sorte que les opérations forment un cycle fermé avec régénération des produits intermédiaires.

On sait que l'abandon du procédé de Sainte-Claire Deville pour la fabrication industrielle de l'aluminium fut la conséquence du prix trop élevé du sodium et du chlorure d'aluminium. Grabau réalisa un premier progrès en proposant l'électrolyse du chlorure de sodium, capable de fournir simultanément le métal alcalin réducteur et le chlore destiné à la préparation du chlorure d'aluminium. Enfin, d'autres inventeurs, tels que Basset et Seymour, ont revendiqué la substitution du zinc au sodium comme agent réducteur en observant que si le zinc ne décompose pas le chlorure d'aluminium pur, il réduit au rouge le chlorure double d'aluminium et de sodium. Basset a ainsi obtenu un alliage d'aluminium et de zinc, mais cette réaction n'a pas reçu d'application industrielle, sans doute à cause de la difficulté de sa mise en pratique.

D'après M. Gin, la réduction du chlorure d'aluminium devient, au contraire, une opération facilement réalisable si l'on substitue au zinc l'alliage zinc-sodium qui, agissant sur le chlorure d'aluminium, met le métal en liberté en utilisant simultanément le zinc et le sodium pour la réduction.

La thermochimie montre que pour les températures plus élevées que le point de volatilisation du chlorure double d'aluminium et de sodium, mais inférieures à celui du chlorure double de zinc et de sodium, le système $2Al^2Cl^6 + 3ZnNa^2$ a une énergie potentielle supérieure à celle du système $Al^4 + 3\,(ZnCl^2 + 2NaCl)$. C'est donc ce dernier qui se forme en vertu du principe du travail maximum.

Cependant, l'économie qui résulte de la substitution de l'alliage zinc-sodium au sodium pur n'est pas suffisante et il convient encore de rendre économique la préparation du chlorure d'aluminium en partant directement non de l'alumine pure, mais de la bauxite qui est le moins coûteux des minerais d'aluminium.

Dans le procédé Gin, le chlore et le zinc-sodium nécessaires à la fabrication de l'aluminium sont obtenus en électrolysant, d'une part le chlorure double de zinc et de sodium et d'autre part le chlorure double de potassium et de sodium. Les deux opérations fournissent un dégagement de chlore et la première donne le zinc destiné au bain cathodique de la seconde, dans laquelle on prépare l'alliage zinc-sodium à 40 p. 100 de ce dernier métal.

Les deux réactions qui résument cette double préparation sont les suivantes :

$$ZnCl^2, 2NaCl = Zn + 2NaCl + 2Cl;$$
$$KCl, 2NaCl + Zn = ZnNa^2 + KCl + 2Cl.$$

L'électrolyse s'opère dans un creuset-cathode en fer, garni intérieurement de charbon aggloméré ; l'anode est constituée par un faisceau de charbons cylindriques. Ces charbons sont encastrés par leur extrémité supérieure dans un couvercle ayant la forme d'une caisse renversée dont les parois latérales coulissent dans un canal bordant le creuset et rempli d'eau, de manière à obtenir un joint hydraulique hermétique. Cette préparation s'effectue dans

de très bonnes conditions si l'on se conforme aux données suivantes :

CONSTANTES ÉLECTROLYTIQUES ET THERMIQUES	ZINC	SODIUM
Densité de courant à la cathode	0,25	0,50
Densité de courant (section droite de cathode) .	1,00	2,00
Résistance spécifique de l'électrolyte à la température de régime	0,45	0,36
Température de régime de l'électrolyse	450°	580°
Voltage de régime.	3,85	6,80

Bien que le chlorure de zinc soit reconstitué en cours d'opération, il est nécessaire de le préparer constamment en suffisante quantité pour compenser les pertes dues à diverses causes et notamment à la fixation du chlore par le fer et le silicium de la bauxite. Cette préparation peut avoir lieu de différentes façons. M. Gin trouve cependant que le moyen le plus économique consiste à soumettre la blende à un grillage chlorurant en la choisissant aussi pure que possible et en la mélangeant préalablement à du chlorure de sodium. Le chlorure de zinc formé, qui est volatil à 710°, est recueilli par sublimation. On le débarrasse du fer en le faisant passer sur de l'oxyde de zinc :

$$Fe^2Cl^6 + 3ZnO = 3ZnCl^2 + Fe^2O^3.$$

On élimine les autres métaux et métalloïdes entraînés en faisant refondre le chlorure sublimé sur du zinc métallique. Il est évident que l'on a intérêt à ne se servir que de blendes riches, ainsi qu'il vient d'être dit, pour réduire au minimum l'action finale du zinc métallique.

Le chlorure d'aluminium se prépare par la méthode classique de Sainte-Claire Deville, mais en substituant la bauxite à l'alumine pure. L'alumine mélangée à 25 p. 100 de son poids d'anthracite est réduite en poudre, puis agglomérée en boulets ovoïdes après addition de 10 p. 100 de goudron; les boulets sont ensuite calcinés, puis traités par le chlore dans l'appareil de chloruration à cornue verticale.

On a la réaction suivante :

$$Al^2O^3 + 3C + 6Cl = Al^2Cl^6 + 3CO.$$

Les gaz de la réaction se rendent dans un condenseur où ils abandonnent d'abord le chlorure d'aluminium mélangé de chlorure ferrique. Les gaz permanents et le chlorure de silicium passent dans une chambre éloignée de la première et dans laquelle on injecte un mince jet de vapeur, qui décompose le chlorure de silicium en silice précipitée sur les parois, et en acide chlorhydrique que l'on recueille avec le chlore libre dans un absorbeur contenant de la blende grillée humectée d'eau. Il se forme du chlorure de zinc que l'on sépare par lixiviation et que l'on concentre au moyen de la chaleur perdue de l'appareil de chloruration pour l'ajouter à la blende destinée au grillage chlorurant. On récupère ainsi une certaine proportion de chlorure de zinc qui rentre en opération.

Lorsqu'on a sublimé une quantité suffisante de chlorure d'aluminium impur, on interrompt les communications de la chambre de sublimation avec les appareils de queue aussi bien qu'avec la cornue de chloruration dont les produits gazeux sont envoyés dans un condenseur de rechange.

La chambre de sublimation étant isolée, on y introduit du zinc liquide; on ferme ensuite hermétiquement et l'on chauffe légèrement de manière à liquéfier le chlorure d'aluminium sous l'action de sa propre vapeur. Le zinc réduit le chlorure ferrique et met le fer en liberté. On fait alors communiquer la chambre de sublimation avec l'appareil de réduction. Le chlorure d'aluminium se dégage seul et le chlorure de zinc reste dans la chambre de sublimation qui est chauffée à une température inférieure à 500° C. Les vapeurs de chlorure d'aluminium venant en contact avec l'alliage zinc-sodium, sont réduites et il se forme, ainsi qu'il a été déjà dit, du chlorure double de zinc et de sodium ainsi que de l'aluminium métallique contenant quelques centièmes de zinc :

$$2Al^2Cl^6 + 3ZnNa^2 = 4Al + 3(ZnCl^2 + 2NaCl).$$

L'aluminium zingué est alors coulé dans le creuset-canal Gin, formé, comme on le sait, par un canal de grande longueur et de

faible section, plusieurs fois replié sur lui-même et creusé dans une sole horizontale en matière réfractaire. Les extrémités de ce canal sont reliées à des blocs d'aluminium de grande section servant de prises de courant et refroidis par une circulation d'eau afin d'éviter leur fusion pendant la mise en marche de l'opération.

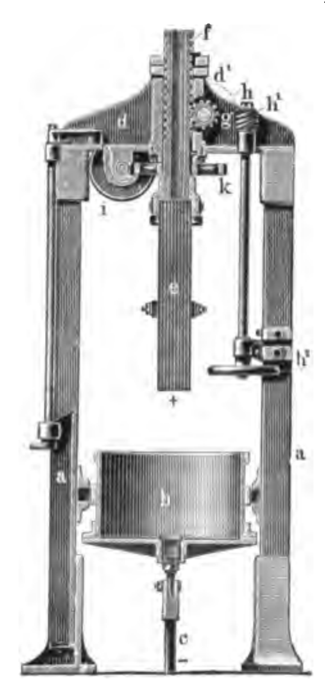


Fig. 322. — Appareil de Kiliani pour la préparation électrolytique de l'aluminium.

Si l'on se sert d'un four dont le canal a 16 centimètres carrés de section métallique et 24 mètres de longueur, on a un ruisseau de métal contenant environ 100 kilogrammes d'aluminium capables d'être épurés en quelques minutes par un courant de 10 000 ampères sous 15 volts.

Le zinc volatilisé est recueilli dans des allonges métalliques fixées dans la paroi du four tandis que l'aluminium est coulé en lingots. Le chlorure double de zinc et de sodium est récupéré et retourne aux appareils d'électrolyse pour chlore et zinc-sodium, de sorte que les produits de l'opération sont constamment régénérés.

Appareils Kiliani et Borchers pour la préparation électrolytique de l'aluminium. — Kiliani a donné, en 1889, la description d'un appareil qui a servi pour la préparation de l'aluminium (fig. 322) et qui ne mérite de l'intérêt que par un mécanisme destiné à faire mouvoir l'anode *e*; celle-ci reçoit, en effet, un mouvement d'oscillation ou circulaire, au moyen du système $fhh'ik$, dans le bain liquide *b*, dont le récipient fixe constitue l'électrode négative ou cathode. Ce mouvement a pour but d'éviter la formation de croûtes solides à la surface du bain en fusion, croûtes qui pourraient empêcher de nouvelles additions de matières dans le four. L'électrode supérieure est en lames *e* composées de poussier de charbon de cornue additionné de goudron séché à 150° pendant plusieurs jours. Le courant est amené à la cuve inférieure au moyen d'une tige de

cuivre *c* fixée au fond de cette cuve sous une couche de graphite agglomérée.

Le professeur W. Borchers s'est également servi, dans ses recherches sur l'électrolyse des sels d'aluminium par fusion, d'un creuset électrique en fer recouvert intérieurement d'une épaisse couche d'alumine. Le fond du creuset est en briques réfractaires, et porte une plaque d'acier fonctionnant comme cathode et dans laquelle est vissé un tube de cuivre, dans lequel circule continuellement de l'eau froide. Un gros cylindre en charbon très conducteur constitue l'anode, et un trou de coulée placé à la partie inférieure sert à l'évacuation du métal. Cet appareil, qui a été construit à Cologne, était surtout destiné aux recherches et aux expériences de laboratoire, pour lesquelles il a donné de très bons résultats.

Propriétés de l'aluminium.—Impuretés.—L'aluminium est un métal blanc légèrement bleuâtre, possédant une grande ductilité et une grande malléabilité; sa densité est 2,56. Au point de vue de sa dureté et de sa ténacité, il est comparable à l'argent. Il conduit très bien la chaleur et le courant électrique et il entre en fusion à la température de 625°.

Au point de vue chimique, l'aluminium dégage une grande quantité de chaleur en s'unissant à l'oxygène. M. Ditte a montré que si l'aluminium paraît être peu altérable à l'air, il ne doit cette propriété qu'à la facilité qu'il a de s'oxyder superficiellement et de se recouvrir d'une couche imperméable d'alumine. Si le métal, après avoir été en contact avec des composés capables d'agir sur lui, tels que l'eau de mer ou l'eau saumâtre, n'est pas entièrement débarrassé de l'enduit d'alumine qui se forme à sa surface, son altération continuera de se faire et elle gagnera peu à peu l'intérieur de la masse métallique de la même façon que les objets antiques de cuivre, immergés pendant quelque temps dans les eaux saumâtres, continuent de s'altérer peu à peu dans la terre humide ou même dans les musées.

L'acide chlorhydrique attaque vivement l'aluminium à la température ordinaire en le dissolvant rapidement; mais l'acide sulfhydrique ne le noircit pas. Le chlore, le brome et l'iode à l'état

gazeux réagissent sur lui en le transformant en chlorure, bromure et iodure d'aluminium. Il agit comme réducteur dans un grand nombre de cas, et réduit au rouge blanc l'anhydride borique, la silice, les oxydes de chrome et de manganèse.

Les impuretés les plus importantes de l'aluminium industriel sont le fer et le silicium ; les autres impuretés comprennent des traces d'alumine non cristallisée, du carbone et du borure de carbone. Le fer proviendrait, d'après Moissan, du minerai, des électrodes et des creusets ; le silicium provient aussi en partie des électrodes et des creusets, mais plus particulièrement de l'alumine qui sert à l'opération. Une analyse de Moissan a donné les résultats suivants :

Aluminium	98,02	p. 100.
Fer	0,90	—
Silicium	0,81	—
Carbone	0,08	—
Azote	traces,	

C'est aux traces d'azote contenues dans l'aluminium que l'on peut attribuer les changements de propriétés de ce métal, quant à sa ténacité et à sa malléabilité, l'azote étant légèrement soluble dans l'aluminium fondu.

Le carbone se rencontre d'une façon très constante dans ce métal et sa proportion peut varier entre 0,080 p. 100 et 0,104 p. 100. Les cristaux de borure de carbone que l'on peut reconnaître au microscope dans le métal sont très petits, mais très nets ; ils proviennent de l'acide borique, qui sert quelquefois à agglomérer le charbon dans la fabrication des électrodes.

Usages industriels de l'aluminium. — Aluminothermie. — L'aluminium est employé, d'une façon générale, pour la fabrication de tous les objets qui demandent à la fois une grande légèreté et une grande ténacité. Depuis quelque temps, on l'emploie également comme conducteur électrique et comme fil fusible dans la fabrication des coupe-circuits, en remplacement du plomb jusqu'ici universellement adopté.

Les alliages d'aluminium sont très nombreux et ils se multiplient chaque jour. L'un des plus importants est le bronze d'alu-

minium employé dans les constructions mécaniques pour remplacer le bronze ordinaire. Parmi les alliages les plus importants, nous devons citer également le nickel-aluminium et le nickel-cuivre-aluminium, qui sont très faciles à laminer et qui possèdent en outre une grande solidité; l'alliage fer-nickel-aluminium possède la particularité de se laisser facilement travailler à la lime; le partinium, le ferro-aluminium, le magnalium (composé d'aluminium et de magnésium) sont également des alliages très usités aujourd'hui.

Une application assez récente de l'aluminium et d'une grande importance au point de vue industriel est l'*aluminothermie*, basée sur l'énorme quantité de chaleur dégagée par ce métal en brûlant, c'est-à-dire en se transformant en alumine. Cette chaleur est utilisée pour provoquer des réductions ou des combinaisons de corps très réfractaires et, en outre, elle a été appliquée depuis peu à la soudure des métaux; elle rend de grands services principalement lorsqu'on veut souder de grosses pièces métalliques, telles, en particulier, les arbres porte-hélices des navires ou les plaques de blindage des cuirassés.

BIBLIOGRAPHIE

L'électrométallurgique de l'or (Walker, *Electrochemical Industry*, t. 1, n° 14, p. 484, octobre 1903 et *l'Éclairage électrique*, 14 novembre 1903, p. LXXXIV).

Précipitation électrolytique de l'or (*L'Électricien*, 11 octobre 1902, p. 239).

Raffinage électrolytique des métaux précieux (Z. Izart, *l'Industrie électrique*, 10 octobre 1904, p. 477).

Procédé Haycraft pour la préparation électrolytique de l'or (*Engineering and Mining Journal*, New-York, t. 59, 1895, p. 490).

Affinage de l'or par électrolyse (*L'Électricien*, 23 juillet 1904, p. 63).

L'extraction électrique de l'or de la mer (Albert Nodon, *l'Électricien*, 1er septembre 1906, p. 140).

Raffinage électrolytique de l'or contenant du platine (Bock, *Berg- und Hüttenmanganische Zeitung*, 1880, p. 411).

Note sur les procédés électriques d'amalgamation (A. Gmehling, *Metallurgische Beiträge aus Bolivia*, Freiberg, 1890).

Électrolyse des minerais d'or par le procédé Cassel (*Inventors Exhibition*, Londres, 1885).

Procédé Jory pour l'électrolyse des minerais d'or (*Engineering and Mining Journal*, New-York, t. 58, 1894, p. 440).

Électrolyse des solutions d'or obtenues par cyanuration, au moyen d'anodes en plomb et de cathodes en mercure (Eltonhead, *Electrotechnische Anzeiger*, 1895, p. 125).

Procédé de cyanuration combinée à l'électrolyse (Pelatan et Clerici. brevet américain des États-Unis, n° 528.823, du 23 octobre 1894).

Procédé électrolytique Keith pour le traitement de l'or (*Electrician*, Londres, t. 34, 1895, n° 637).

Emploi du chlorure de brome pour la préparation électrolytique de l'or (Gaze, *Engineering and Mining Journal*, New-York, t. 59, 1895, p. 442).

Extraction de l'or par le procédé électrolytique de Henry R. Cassel (*La Nature*, 2 octobre 1885).

Dépôts électrochimiques de palladium (*La Nature*, 18 décembre 1886, p. 46).

Fabrication électrolytique de réflecteurs paraboliques recouverts de palladium (*La Nature*, 21 mai 1898, p. 390).

Recherches sur la décomposition du plomb argentifère par l'électrolyse (Hampe, *Zeitschrift für das Berg Hütten und Salinenwesen, im Preussischen Staate*, 1882. p. 81).

Électrolyse d'un mélange d'azotate d'argent et d'autres sels (A. Leduc, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 1er septembre 1902, et *l'Électricien*, 11 octobre 1902, p. 233).

Le raffinage électrolytique de l'argent (*L'Industrie électrique*, 25 octobre 1905 et *Journal de l'Électrolyse*, 15 novembre 1905, p. 2).

L'équivalent électrochimique de l'argent (K. E. Guthe. *Drudes annalen*, juin 1906 et *l'Éclairage électrique*, 21 juillet 1906, p. 115).

Sur l'électrolyse de l'azotate d'argent (Leduc, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 7 juillet 1902, p. 23, t. 135).

Préparation du chrome métallique par électrolyse (Placet et Bonnet, *Revue générale des Sciences*, 15 juillet 1895, p. 596).

Fabrication du molybdène et du ferromolybdène à basse teneur de carbone (Gin, *Communication faite au VIe Congrès de chimie appliquée, à Rome, 1906*, *l'Électricien*, 18 août 1906, p. 107).

Préparation et propriétés du molybdène (Moissan, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 29 mai 1893 et 17 juin 1895).

Procédé de fabrication électrolytique du vanadium et de ses alliages (Gin, *Communication faite à la Xe section du Ve Congrès international de chimie à Berlin, juin 1903*, *l'Électricien*, 4 juillet 1903, p. 5).

Préparation du glucinium (Kruss et Morath, *Liebig's Annales der Chimie*, t. 260, p. 187; Nilson et Peterson, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série t. 14, p. 426).

Préparation du glucinium par l'électrolyse du chlorure triple de glucinium, de potassium et d'ammonium (Borchers, *Zeitschrift für Electrochemie*, 1895).

Préparation du glucinium par l'électrolyse de son bromure (Warren, *Chemical news*, t. 72, p. 310).

Sur le point d'ébullition du cadmium (Daniell Berthelot, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (6 août 1900, t. 31, p. 380).

Séparation électrolytique du cadmium et du zinc (Hollard, *Bulletin de la Société chimique*, t. 29, p. 217, année 1903).

Sur le dosage électrolytique du cadmium (Dmitry Balachowski, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 6 août 1900, t. 31, p. 384).

Dépôt électrolytique de cadmium et des alliages de cadmium (Sherard Cowper-Coles, *Electrochemist and Metallurgist*, mars 1904 et *l'Éclairage électrique*, 16 juillet 1904, p. 103).

Préparation du magnésium par l'action du potassium sur la magnésie (Davy, *Philosophical Transactions*, London, 1808).

Préparation du magnésium par la décomposition du chlorure de magnésium par le potassium (Bussy, *Journal de chimie médicale*, t. 6, 1849, p. 141, Buff, *Poggendorffs Annalen*, t. 18, p. 140, Liebig, *Poggendorfs Annalen*, t. 19, p. 137).

Méthode de Bunsen pour la préparation du magnésium par électrolyse (Bunsen, *Liebig's Annalen der Chimie*, t. 82, 1852, p. 137).

Sur la préparation du magnésium au moyen de la carnallite (Mathiessen, *Journal of the chemical Society*, t. 8, 1. 107).

Appareil Gorup-Besanz pour la préparation du magnésium (*Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 4e édition, p. 517, Braunschweig, 1871).

Appareil Fischer pour la décomposition électrolytique de la carnallite (Fischer, *Dingler's Polytchnisches Journal*, t. 246, 1882, p. 28 et *Jahresbericht der chemischen Technologie*, 1884, p. 1337).

Procédé Hiller pour la préparation du magnésium (*Lehrbuch der Chemie*, Leipzig, 1863).

Appareil Napier pour la fabrication électrolytique du magnésium (Houston, *Franklin Institute Journal*, t. 125, 1889, p. 376).

Préparation du magnésium par l'électrolyse de la carnallite fondue (Oettel, *Zeitschrift für Elektrochemie*, II, 394 et Duchesne, *Exercices d'Électrochimie*, p. 48, Béranger, Paris, 1897).

Action du magnésium sur les solutions salines (H. Mauraour, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 15 janvier 1900, p. 140, t. 130).

Le magnésium électrolytique de l'alliage zinc-magnésium (Urbain, *Revue générale des Sciences*, 13 juillet 1895, p. 596).

Préparation électrolytique du magnésium et du chlore au moyen de la carnallite (*L'Éclairage électrique*, 25 mai 1901, p. CII).

Sur les alliages de magnésium et d'aluminium (Boudouard, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, p. 1325, t. 132 et *l'Éclairage électrique*, p. 461, 22 juin 1901).

Préparation de l'alumine par l'électricité (*La Nature*, 1er août 1885, p. 143).

L'aluminium (Adolphe Minet, 2 vol. Bernard, Tignol, éditeur, Paris).

Fabrication électrochimique de l'aluminium (A. Brochet, *l'Électrochimie en 1900*, Dunod et Pinat, éditeurs, Paris, 1902).

Préparation de l'aluminium par électrolyse (A. Minet, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 8 mai 1899).

The Reduction of alumina by calcium carbide (Communication faite à la section de New-York de la *Society of chemical Industry*, 25 octobre 1901, *l'Électricien*, 21 décembre 1901).

Sur les impuretés de l'aluminium industriel (H. Moissan, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 2 juillet 1894).

Sur quelques propriétés de l'aluminium (Ditte, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 23 janvier 1899).

Propriétés lapidaires de l'aluminium (*Zeitschrift für Elektrotechnik*, 1902).

Préparation de l'aluminium par la décomposition du chlorure anhydre d'aluminium par le potassium (Wöhler, *Poggendorff's Annalen*, t. 11, 1827 et *Liebig's Annalen*, t. 53).

Préparation de l'aluminium (Sainte-Claire Deville, *De l'aluminium*, Paris, 1859 et *Annales de chimie et de physique*, t. 49, 1854).

Préparation de l'aluminium par l'emploi de la cryolithe (Rose, *Poggendorff's Annalen*, t. 96, 18.5).

Utilisation de la chaleur produite par le passage du courant électrique dans une résistance pour produire des métaux (Pepys, *Philosophical Transactions*, t. 105, Londres, 1815, p. 370).

Appareil pour l'obtention des métaux par l'électricité (Depretz, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 29, année 1849).

Sur les combinaisons d'aluminium et de carbone (*Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie*, t. 6, année 1894).

Sur le carbure d'aluminium (Moissan, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 119, 1894, fasc. 1, p. 16).

Réduction électrique de l'alumine par le charbon (Hampe, *Chemiker Zeitung*, 1888, p. 391).

Appareils pour la réduction d'oxydes métalliques par le charbon (Borchers. *Zeitschrift für augewandte Chemie*, 1892, p. 133).

Electrolyse d'une solution aqueuse d'hydroxyde d'aluminium fraîchement précipité dans le cyanure de potassium, d'après le procédé Thomas et Tilly (J.-W. Richards, *Aluminium*, 2e édit., Londres, 1890).

Prétendu procédé pour recouvrir le cuivre, par voie galvanique, d'aluminium et de silicium (*Philosophical Magazine*, mars 1854, p. 227 et J. Nicklès, *Journal de Pharmacie*, juin 1854, p. 476).

Electrolyse de sels d'aluminium à la température de 60° (*Annual Record of Science and Industry*, 1875).

Séparation de l'aluminium des solutions de chlorure d'aluminium et d'ammonium au moyen d'un courant intense (Bertram, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 83, année 1876. p. 854).

Dépôts d'aluminium sur d'autres métaux (Reinbold, *Jeweller's Journal*, 1887).

Plaqué d'aluminium électrolytique sur fer (*Iron Age*, 25 février et 2 juin 1892, et *Stahl und Eisen*, 1892, nos 7 et 14).

Décomposition électrolytique de l'oxyde d'aluminium (Davy, *Philosophical Transactions*, Londres, 1808 et 1810).

Préparation de l'aluminium par l'électrolyse de ses combinaisons fondues (Bunsen, *Poggendorff's Annalen*, t. 92, 1854).

Préparation de l'aluminium par électrolyse (Henri Sainte-Claire Deville, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 14 août 1854 et *Annales de chimie et de physique*, t. 43, 1854, p. 27).

Préparation de l'aluminium par l'électrolyse des chlorures ou des fluorures fondus d'après le procédé de Grætzel (*Le Moniteur Scientifique*, t. 11, p. 62, d'après J.-W. Richards, *Aluminium*, 2e édit., Londres, 1890).

Électrolyse de la cryolithe fondue avec une cathode en plomb fondu (Roger, *Proceeding of the Wisconsin Natural History Society*, avril 1889).

Appareil pour la réduction électrique des minerais (Siemens, *Elektrotechnische Zeitschrift*, 1880).

Emploi du sulfure d'aluminium pour la préparation électrolytique de ce métal (*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1892).

Préparation de l'aluminium (Borchers, *Traité d'Électrométallurgie*, 1896, p. 109).

Préparation de l'alumine au moyen de l'alun d'après le procédé Webster (*Wagner's Jahresbericht*, 1883, p. 153).

Appareil Grabau pour la préparation électrolytique de l'aluminium (Dammer, *Chem. Technologie*, t. 2 (Métallurgie), p. 217).

Description de l'appareil Héroult pour la fabrication de l'aluminium et des alliages d'aluminium (*Schweizer Bauzeitung*, année 1888, p. 28).

Traitement de la bauxite en vue de la préparation de l'alumine (J. Sucherland, *Zeitschrift für Elektrochemie*, Jahrgang III, 5 octobre 1896, p. 155).

Procédé Hall pour la préparation de l'aluminium par électrolyse d'une solution d'alumin dans la cryolithe fondue (*The mineral Industry*, 1893, p. 7, *Journal of the Franklin Institute*, t. 98, p. 319 et 391).

Préparation de l'aluminium par électrolyse (Charles Hahn, *Die Elektrometallurgie der Aluminium in Amerika*, in *Zeitschrift für in Elektrotechnik*, 1er septembre 1895, p. 478).

Electrolyse de l'alumine dans un bain composé de chlorure d'aluminium, de chlorure de sodium, et de chlorure de lithium (Joseph B. Hall, *The Engineering and Mining Journal*, 1895, p. 581).

Considérations théoriques sur le procédé Minet pour la fabrication électrolytique de l'aluminium (Borchers, *Traité d'Électrométallurgie*, p. 162, Béranger, édit., Paris, 1896 et *Oesterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen*, 1893, p. 491).

Fabrication électrolytique de l'aluminium (Camille Faure, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 30 juillet 1888).

Description de l'usine électrométallurgique de Froges : fabrication de l'aluminium par le procédé Héroult (Kuss, *Annales des Mines*, 1890).

Procédé Cowles pour la préparation électrique des alliages d'aluminium (*Bulletin de la Société internationale des Électriciens*, juin 1888).

CHAPITRE X

PRÉPARATION ÉLECTROCHIMIQUE DES COMPOSÉS ORGANIQUES

Généralités. — Préparation des hydrocarbures. — Fabrication électrolytique des résinates. — Traitement des alcools. — Chloroforme, iodoforme et bromoforme. — Iodo-thymol. — Récupération de la glycérine des lessives de savon. — Chloral. — Procédé Leconte pour la fabrication électrolytique de l'amidon. — Fabrication électrochimique de la cellulose de bois. — Réduction électrolytique de la nitrobenzine : préparation de l'azobenzène, du paramidophénol et de l'acide paramidophénolsulfonique. — Réduction électrolytique des nitrotoluènes : préparation de l'hydrazobenzène, de la benzidine et de l'alcool nitrobenzylique. — Production électrolytique de l'acide acétique et des composés halogénés des acétones. — Oxydation électrolytique de l'anthracène. — Préparation de l'anthraquinone. — Alizarine et matières colorantes. — Antitoxines. — Procédé Muller pour la préparation électrolytique de la levure. — Epuration des jus sucrés : procédés par électrolyse simple, par électrodyalise et par électrohydrosulfitation. — Tannage électrique. — Dessiccation et imprégnation des bois par l'électrolyse. — Electroculture. — Inscription électrochimique des courants alternatifs. — Bibliographie.

Généralités. — La préparation des composés organiques à l'aide du courant électrique a été l'objet d'un grand nombre de recherches, avant même que l'on s'occupât d'électrochimie industrielle et aujourd'hui, on fabrique quelques produits organiques par l'électrolyse. La réduction des dérivés nitrés, en particulier, fournit une des séries les plus importantes des composés organiques, mais la réaction est différente suivant que l'on opère en milieu alcalin ou en milieu acide : dans le premier cas, on obtient, en réduisant par exemple le nitrobenzène, de l'azobenzène, de l'hydrazobenzène et de la benzidine; dans le second cas, on obtient, par l'intermédiaire du nitrobenzène et de la phénylhydroxylamine, du paramidophénol et de l'aniline, ainsi que nous le verrons plus loin. Mais il convient de faire de suite remarquer que ces réactions ne sont généralement pas exclusives, car suivant la nature chimique du milieu dans lequel on opère, il peut se produire non un seul composé, mais un

mélange de plusieurs composés dérivant de la même substance.

Le courant peut agir du reste d'une façon très différente suivant l'état des produits soumis à l'électrolyse, leur fonction, leur conductibilité. Ainsi, à l'état solide, les composés organiques sont tous mauvais conducteurs de l'électricité ; si on les met en suspension dans un électrolyte, ils pourront être plus ou moins transformés dans le voisinage immédiat des électrodes, mais le courant lui-même n'agira pas sur eux. Lorsqu'ils sont à l'état gazeux, l'étincelle seule est capable, dans certains cas, de les dissocier et d'isoler leurs éléments ainsi que l'ont constaté un grand nombre de savants. A l'état liquide, certains composés comme les hydrocarbures, ainsi que leurs dérivés chlorés, bromés, iodés, cyanés, etc., se comportent comme à l'état solide, c'est-à-dire qu'ils conduisent peu ou pas le courant ; d'autres composés, tels que les acides, les sels, les acétones, etc., peuvent être au contraire facilement décomposés par le courant en donnant naissance à des produits intéressants.

On doit à Hofer et Miller des synthèses d'acides gras et de leurs éthers, effectuées en soumettant à l'électrolyse un mélange de sels d'acides gras et de mono-éthers d'acides di-carboniques. Afin d'éliminer l'action saponifiante sur les éthers formés, on avait soin de séparer les deux pôles de l'électrolyseur par un diaphragme. Le meilleur rendement a lieu lorsqu'on place au pôle positif le mélange indiqué ci-dessus, le pôle négatif renfermant une solution de carbonate de potassium dans laquelle on fait continuellement passer un courant d'acide carbonique. C'est ainsi qu'en électrolysant un mélange d'acétate de potassium et de succinate mono-potassique placé à l'anode et du carbonate de potassium à la cathode, on obtient un éther butyrique, avec un rendement de 60 p. 100 environ. On peut de même préparer, par cette méthode, les éthers des acides valérianique, isobutylacétique, capronique et d'autres composés analogues.

Préparation des hydrocarbures. — Les hydrocarbures ou carbures d'hydrogène, qui forment le point de départ de la chimie organique, sont des composés résultant de l'union du carbone et de l'hydrogène seuls. La nature nous en fournit quelques-uns

tout formés ; tels sont, en particulier les pétroles, les essences provenant du caoutchouc ou d'autres plantes végétales. D'autres, au contraire, ne sont dus qu'à des réactions plus ou moins complexes résultant de phénomènes encore peu étudiés.

Les principaux carbures d'hydrogène sont : le formène ou méthane, l'éthylène, l'acétylène, la benzine et ses homologues, la naphtaline, etc... Ils se divisent en deux classes principales : les carbures saturés et les carbures non saturés. A un autre point de vue, on peut également les classer en carbures de la série grasse et en carbures de la série aromatique ; ils peuvent être gazeux, liquides ou solides suivant leur nature et présenter des propriétés tout à fait différentes en passant d'une série à une autre. Si même nous prenons, dans une même série, différents carbures saturés, nous remarquerons qu'à partir d'un certain terme, il existe plusieurs carbures ayant même formule chimique et des propriétés différentes ; on les désigne dans ce cas sous le nom de carbures isomères : c'est ainsi qu'il existe deux butanes C^4H^{10} isomères, trois pentanes C^5H^{12} isomères, etc... Ces divers isomères peuvent alors être différenciés, même au point de vue chimique, par le développement de leur formule constitutive : suivant les cas, tel groupement entraîne tel caractère chimique du composé en question ; dans un autre cas, un groupement différent du premier amènera des propriétés également différentes. On peut ainsi expliquer les propriétés de ces substances.

On peut obtenir des hydrocarbures par électrolyse en partant de certains acides, tels que ceux de la série grasse. Ainsi en soumettant une solution d'acétate de potassium à l'action d'un courant électrique, on obtient du potassium au pôle négatif, tandis qu'au pôle positif, il se produit un dégagement d'acide carbonique et d'éthane. Il y a bien aussi production de carbure non saturé et d'acétate de méthyle, mais la proportion de ces corps dans le mélange est toujours très faible.

D'après Kolbe et plusieurs autres chimistes, on peut généraliser cette réaction et l'appliquer à tous les acides de la forme C^nH^{2+1} CO-H, qui devraient donner :

$$3C^nH^{2n+1}CO^2K = \underset{-}{2K} + \underbrace{2CO^2 + 2C^nH^{2n+1}}_{+},$$

les corps formés se répartissant aux pôle positif et négatif du système électrolytique, ainsi qu'il a été dit plus haut.

Hamonet n'admet pas que cette réaction puisse être considérée comme générale, en mettant cependant à part le cas où la proportion d'hydrocarbure saturé est très faible. L'hydrocarbure non saturé de la forme C^nH^{2n} tient quelquefois le premier rang et dans ce cas, la réaction dominante peut être exprimée par la formule suivante :

$$2C^nH^{2n+1}CO^2K = \underset{-}{2K} + CO^2 + \underbrace{C^nH^{2n} + C^nH^{2n+1}CO^2H}_{+},$$

le potassium se portant au pôle négatif comme précédemment, tandis que tous les autres composés carbonés se rendent au pôle positif. Parfois, il ne se forme au pôle positif que peu d'acide libre, mais on y rencontre alors l'éther de l'alcool qui en dérive.

D'après Berthelot, si l'on soumet à l'électrolyse un acide organique tribasique, tel que l'acide aconitique $C^3H^3.(CO^2H)^3$, il ne se forme que de l'oxyde de carbone mélangé à une faible quantité d'acétylène ; le radical C^3H^3 aurait dû se doubler et former de la benzine, mais les éléments du carbure sont tous brûlés, dans ce cas, par l'oxygène naissant, et ils ne se polymérisent pas.

Prenons de l'acétate de sodium et, après en avoir formé une solution concentrée, soumettons cette dernière à l'électrolyse d'un courant de forte intensité, la température étant peu élevée ; en appliquant la première formule (Kolbe), nous pourrons sans grande erreur représenter la réaction qui a eu lieu par l'équation chimique suivante :

$$CH^3.CO^2Na = \underset{-}{Na} + \underset{+}{CH^3.CO^2}.$$

A l'électrode négative, le sodium s'unira à l'eau de l'électrolyte pour donner de l'hydrogène et de la soude suivant la réaction :

$$2Na + 2H^2O = 2NaOH + H^2,$$

tandis qu'à l'électrode positive, il se formera de l'éthane et de l'acide carbonique, d'après la réaction :

$$2CH^3 . CO^2 = C^2H^6 + 2CO^2.$$

Le rendement en éthane dépasse généralement 90 p. 100, et en acide carbonique, il est presque égal à 100 p. 100.

Pour effectuer pratiquement cette préparation, on prend un récipient en verre, dans lequel on dispose comme cathode un cylindre en toile de fil de nickel ; à l'intérieur de ce cylindre, on place un vase poreux renfermant un fil de platine enroulé en spirale et constituant l'anode. A la partie supérieure du vase poreux est un large tube de verre serré dans un bouchon à travers lequel passe le fil de connexion de l'anode, ainsi qu'un petit tube de verre servant au dégagement des gaz.

Le bain où plongent les électrodes est constitué par une solution froide presque saturée d'acétate de soude dans l'eau, à laquelle on a ajouté quelques centimètres cubes d'acide acétique. La densité du courant à l'électrode positive doit être de 100 à 120 ampères par décimètre carré et l'on a soin, pour maintenir la température au-dessous de 20°C., de refroidir constamment le récipient extérieur avec de l'eau glacée.

Si l'on veut obtenir un mélange d'éthane C^2H^6 et d'hydrogène H, on peut supprimer le vase poreux et constituer simplement l'appareil par un flacon à large goulot dont le bouchon est traversé par les fils d'arrivée du courant et par un tube servant au dégagement des gaz. La résistance intérieure de l'appareil est ainsi de beaucoup diminuée. On peut du reste, en employant un dispositif convenable, se dispenser de l'emploi du vase poreux et obtenir malgré cela une séparation complète des gaz à l'anode et à la cathodè.

Fabrication électrolytique des résinates. — Les résinates métalliques ont de nombreuses applications dans l'industrie et principalement dans la fabrication de certaines couleurs. En particulier, les résinates de plomb et de manganèse sont employés comme siccatifs dans les vernis gras ; les résinates de zinc et d'aluminium forment la base de certaines laques ; ceux de plomb, de fer, de chrome, de cobalt, de cadmium constituent la matière première de certaines couleurs ou lustres très utilisés dans la décoration de la porcelaine.

Seuls, les résinates alcalins sont solubles ; mais quel que soit le

métal qui les constitue, métal alcalin ou autre, on les obtient généralement en fondant de la colophane (résine) avec des oxydes métalliques : c'est la méthode par voie sèche ; soit en précipitant une solution concentrée de résinate alcalin ou savon de résine par une solution d'un sel métallique : on agit alors par voie humide.

Mais quelle que soit la méthode employée, on se heurte toujours à de graves difficultés et l'on n'obtient que des produits peu homogènes de constitution : en effet, si l'on opère par fusion (200°), il se produit une décomposition partielle de la colophane qui entraîne une perte de ce produit et une coloration brune du composé ; si l'on baisse la température, pour éviter cet inconvénient, on en provoque un autre consistant en une combinaison incomplète de la résine avec l'oxyde métallique. La méthode par voie humide est beaucoup trop compliquée, de son côté, et elle est très coûteuse ; par contre, elle fournit des produits assez purs, ne contenant ni excès de colophane ni oxyde métallique non combiné, de sorte que ceux-ci sont alors faciles à dissoudre, après dessiccation, dans l'essence de térébenthine ou les autres dissolvants généralement employés pour la préparation des vernis.

En substituant à ces procédés la méthode électrolytique, on arrive à éviter les inconvénients des préparations précédentes et l'on obtient le résinate sous forme de précipité. Si, par exemple, on désire fabriquer du résinate de plomb, on soumettra à l'électrolyse une solution très étendue, à 1 p. 100 par exemple, d'un sel de sodium choisi de telle façon que le sel correspondant de plomb soit soluble (azotate, chlorate) ; comme électrode positive, on se servira d'une lame de plomb et comme électrode négative d'une lame conductrice complètement entourée de colophane concassée en menus fragments ; cette lame peut être constituée par du charbon ou par un métal inattaquable par les alcalis.

Le courant électrique dédouble l'électrolyte en ses ions ; dans le cas de nitrate de soude, par exemple, le passage de 2×96540 coulombs provoquera le dédoublement de deux molécules-grammes de ce composé d'après l'équation électrochimique suivante :

$$2AzO^3Na = \underset{+}{2AzO^3} + \underset{-}{Na}.$$

Au pôle positif ou anode, le radical AzO^3 rencontrera le plomb et se combinera avec lui, selon l'équation :

$$2AzO^3 + Pb = (AzO^3)^2Pb,$$

tandis qu'au pôle négatif, il se formera de la soude par l'action du sodium sur l'eau :

$$2Na + H^2O = 2NaOH + H^2.$$

Cette soude, en rencontrant les fragments de résine placés au contact de la cathode, réagira à son tour sur eux et donnera naissance à du résinate de soude, c'est-à-dire à la substance destinée à former le produit que l'on désire obtenir :

$$2NaOH + 2RH = 2RNa + 2H^2O.$$

Le liquide électrolytique contient ainsi des quantités rigoureusement équivalentes de savon de résine et de nitrate de plomb, formés respectivement au voisinage des deux électrodes. Il suffit d'agiter le liquide pour que la précipitation du résinate de plomb, se produise, en reconstituant en même temps l'électrolyte primitif, c'est-à-dire le nitrate de soude :

$$2RNa + (AzO^3)^2Pb = R^2Pb + 2AzO^3Na.$$

On voit donc que, par ce procédé, on peut combiner des quantités illimitées de colophane et de métal avec un même poids de nitrate de soude : cette méthode est résumée dans l'équation suivante :

$$2RH + Pb = R^2Pb + H^2.$$

Pratiquement, la colophane en morceaux est disposée dans un sac en étoffe qui entoure la cathode, celle-ci étant constituée par un tube ou une caisse métallique constamment traversée par un courant d'eau froide, afin d'éviter une trop grande élévation de température : en effet, un échauffement exagéré de la colophane mettrait celle-ci en masse et empêcherait le courant de traverser l'électrolyte de la cathode à l'anode. Dans ce but, on choisit une densité de courant assez faible : un courant de 1 ampère par décimètre carré convient parfaitement à cette préparation.

Avec ce procédé, la quantité de plomb disparue à l'anode, calculée d'après la loi de Faraday, est de 3,85 grammes environ par ampère-heure ; la tension nécessaire pour l'attaque du plomb dans ces conditions étant de 1,4 volt, il se dissout environ 2,75 grammes de métal par watt-heure et la quantité de résinate de plomb obtenue est de 1,51 gramme. Dans ces conditions, un cheval-heure produit un peu plus de 8 kilogrammes de cette substance.

Traitement des alcools. — La synthèse de l'alcool peut être réalisée par électrolyse en partant de l'acide acétique. Il suffit, pour cela, de remplacer l'acide nitrique contenue dans le vase poreux d'une pile de Bunsen par de l'acide acétique en solution concentrée. Si l'on met l'appareil en court-circuit, on constate, après quelque temps d'expérience, que l'acide acétique a disparu pour donner naissance à de l'alcool qu'il est facile de recueillir par distillation.

Pendant la première phase de l'expérience, l'acide acétique absorbe l'hydrogène dégagé à la cathode et se transforme en aldéhyde, et, pendant la seconde phase, une nouvelle absorption d'hydrogène transforme ce dernier en alcool. On peut représenter cette formation par les deux équations suivantes :

$$C^2H^4O^2 + 2H = C^2H^4O + H^2O;$$
$$C^2H^4O + 2H = C^2H^5.OH.$$

L'électrolyse a été également appliquée à la rectification des alcools et c'est à Naudin que l'on doit les premiers appareils imaginés dans ce but. On sait, en effet, que les alcools, tels qu'ils sont généralement fabriqués, renferment certains composés organiques d'odeur désagréable, tels que des aldéhydes qui le rendent de mauvais goût ; cette déshydrogénation partielle de l'alcool le rend impropre à un grand nombre d'applications et, en outre, la distillation simple ne permet pas de le débarrasser complètement de ces produits néfastes et il faut avoir recours à d'autres procédés.

Pour les hydrogéner, Naudin faisait tout d'abord agir sur le liquide alcoolique, avant la distillation, un couple zinc-cuivre, constitué par un grand nombre de lames de zinc recouvertes d'un dépôt

de cuivre et qu'on immerge dans l'alcool à rectifier. De cette façon, les aldéhydes sont assez rapidement transformés en alcool par hydrogénation et la distillation peut dès lors s'effectuer dans de bonnes conditions en donnant un produit de meilleure qualité.

Ce procédé, quoique très simple, était fort coûteux par l'emploi du zinc et Naudin l'a combiné avec l'électrolyse proprement dite afin de réduire le nombre des distillations de l'alcool après ce traitement et de diminuer ainsi les frais de rectification des produits fabriqués. Pour cela, les flegmes, c'est-à-dire les premiers produits de la distillation des jus fermentés, après avoir été complètement désinfectés par la méthode précédente, sont additionnés de 1 millième environ d'acide sulfurique, puis envoyés dans des électrolyseurs pour les soumettre à l'action du courant.

L'appareil électrolytique se compose d'un cylindre en verre muni de deux tubulures à sa partie inférieure et fermé hermétiquement à sa partie supérieure par une plaque de verre radiée. Les flegmes arrivent dans l'appareil à l'aide d'un tube percé de trous dans toute sa longueur et fermé à sa partie supérieure ; deux lames de platine constituant les électrodes le maintiennent et agissent en même temps sur le liquide à rectifier. Deux robinets placés l'un à l'entrée, l'autre à la sortie du cylindre, permettent de régler la marche du liquide dans l'appareil électrolytique.

Une fois sortis de l'appareil, les flegmes sont envoyés dans des cuves contenant du fer et du zinc destinés à saturer l'acide sulfurique introduit dans le liquide au début de l'opération ; de là, ils arrivent au rectificateur qui termine la préparation.

Ce procédé conduit à de très bons résultats : il est beaucoup plus avantageux que la méthode de rectification par distillations simples, étant donné à la fois qu'il produit un alcool de très bonne qualité et que, pour une même quantité de matière rectifiée, il est beaucoup plus économique.

Chloroforme, iodoforme et bromoforme. — On prépare généralement le *chloroforme* en chauffant dans un alambic 10 kilogrammes de chlorure de chaux avec 3 kilogrammes de chaux éteinte. 60 litres d'eau et 2 kilogrammes d'alcool éthylique. Ce dernier est transformé par le chlorure de chaux agissant comme du chlore,

en chloral qui, en présence de la chaux en excès, se dédouble en chloroforme $CHCl^3$ et en formiate de calcium. La distillation est arrêtée lorsqu'il a passé deux ou trois litres de liquide : la partie supérieure du produit est constituée par de l'eau, de l'alcool et une faible quantité de chloroforme ; la couche inférieure est du chloroforme, qu'il suffit de laver à l'eau et au carbonate de potassium puis de rectifier sur le chlorure de calcium pour avoir le produit pur.

Industriellement, on obtient le chloroforme en délayant du chlorure de chaux dans de l'eau et en faisant couler ce liquide dans une solution d'acétate ; dans cette préparation, il y a sans doute formation d'acétone trichlorée que la chaux décompose ensuite en chloroforme et en acétate de calcium.

Quant au chloroforme chimiquement pur, on l'obtient en décomposant le chloral par une base, telle que la potasse, d'après la réaction :

$$C^2H.Cl^3O + KOH = CO^2HK + CHCl^3.$$

La préparation du chloroforme par l'électrolyse s'effectue en faisant passer un courant électrique dans une solution de chlorure de sodium en présence de l'acétone. L'électrolyseur employé dans ce but se compose d'une cornue en fonte émaillée, chauffée à la vapeur à l'aide d'un double fond ; les électrodes sont constituées par deux lames de plomb. Une tubulure à laquelle est adapté un serpentin sert pour le dégagement des vapeurs et leur condensation.

Pratiquement, on introduit dans l'électrolyseur 300 litres d'une solution de chlorure de sodium à 20 p. 100, on porte à l'ébullition et, pendant le passage du courant, on introduit peu à peu l'acétone qui, sous l'influence du chlore libéré, se transforme avec la plus grande facilité en chloroforme. On arrête l'opération après deux heures de marche, c'est-à-dire lorsqu'il a passé dans l'appareil environ 60 kilogrammes d'acétone. Le produit condensé est formé de deux couches : la partie supérieure est du chloroforme pur, et la partie inférieure, aqueuse, contient un peu d'acétone ; mais cette dernière peut être utilisée pour dissoudre une nouvelle quantité de chlorure de sodium pour une autre opération.

Ainsi préparé, le chroroforme est doué d'une grande pureté : il ne renferme pas de produits chlorés dont la présence est toujours si nuisible dans son emploi comme anesthésique. En employant 60 kilogrammes d'acétone par opération, on peut préparer de cette façon environ 110 kilogrammes de chloroforme.

On a modifié l'appareil précédent, dans le but de rendre plus intime le mélange d'acétone et de chlorure de sodium dissous : l'anode est constituée par une série de lames de charbon montées sur un arbre vertical et celui-ci est en relation électrique avec le pôle positif de la source d'énergie ; cet arbre est animé d'un mouvement de rotation et il sert ainsi d'agitateur. La cathode est constituée par un cylindre de cuivre disposé parallèlement aux parois verticales de la cuve et en communication avec le pôle négatif de la source d'énergie électrique.

Ainsi obtenu, le chloroforme est un liquide incolore, d'une odeur assez agréable, faiblement soluble dans l'eau, mais assez soluble dans l'alcool et dans l'éther ; sa densité est égale à 1,50. On l'emploie comme dissolvant, et, en médecine, comme anesthésique : il agit comme l'éther, mais d'une manière plus énergique ; c'est pour cela qu'on doit toujours l'employer à l'état pur et à faible dose si l'on veut éviter les accidents mortels résultant de la paralysie du cœur par son action.

L'*iodoforme* CHI^3 se prépare aussi très facilement par électrolyse. La méthode chimique employée industriellement consiste à ajouter aux eaux-mères des cendres de varech une certaine quantité d'acétone et à verser peu à peu de l'hypochlorite de soude dans le liquide en agitant constamment jusqu'à cessation du précipité : l'iodoforme cristallise en lames hexagonales jaunes.

Pour obtenir l'iodoforme par électrolyse, il suffit de faire passer un courant électrique dans une solution d'iodure de potassium préparée dans l'alcool ou l'acétone. Par suite de la fixation d'iode, une certaine quantité de potasse caustique se trouve libérée, ce qui tend à diminuer et même à arrêter la production de l'iodoforme à cause de la formation d'iodate. Pour éviter cela, il suffit de neutraliser la potasse au fur et à mesure de sa mise en liberté à l'aide d'un courant d'acide carbonique, qui la transforme en acide carbonique, mais en prenant la précaution de maintenir

toujours la liqueur faiblement alcaline. Suivant la richesse de la solution en alcool, l'iodoforme se précipite en cours d'opération ou cristallise par refroidissement de la solution.

Shering qui, dès 1884, a décrit le mode de préparation électrolytique de ce composé, ainsi que celui concernant la préparation du chloroforme et du bromoforme, conseille pour l'iodoforme, l'électrolytique suivant :

Iodure de potassium	5	parties.
Eau	40	—
Alcool	3	—

L'iodoforme peu soluble se dépose au fond des bacs à l'état de poudre cristalline.

Œttel se sert pour la préparation électrolytique de ce corps de l'appareil suivant : dans un vase de verre, on dispose une cathode en toile de nickel, au centre de laquelle on place un vase poreux assez haut, muni d'une anode en platine. Dans le compartiment cathodique, on verse une solution de soude concentrée et, dans le compartiment anodique, une solution contenant 10 ou 15 grammes de soude calcinée, 10 grammes d'iodure de potassium dans 100 centimètres cubes d'eau, et additionnée de 20 centimètres cubes d'alcool. L'iode, mis en liberté pendant le passage du courant, en présence de solution alcaline et d'alcool éthylique, se transforme en iodoforme, d'après la réaction :

$$C^2H^5 . OH + 10I + H^2O = CHI^3 + CO^2 + 7HI.$$

L'acide iodhydrique qui prend naissance dans cette opération réagit ensuite sur la potasse et donne de l'iodure de potassium. Le bain doit être chauffé à 60° ou 70° et la densité du courant à l'anode être égale à 1 ampère environ par décimètre carré. Après trois heures d'électrolyse, l'opération est terminée : on verse alors le liquide du département anodique dans un récipient où on le laisse reposer pendant plusieurs heures. L'iodoforme déjà cristallisé est filtré, lavé à l'eau et séché à une température convenable. Le rendement est de 65 p. 100 environ.

Ainsi préparé, l'iodoforme peut servir à de nombreux usages : il est insoluble dans l'eau, mais se dissout facilement dans l'alcool

et dans l'éther. Il est principalement utilisé comme antiseptique et comme anesthésique.

Le *bromoforme* peut de même se préparer par électrolyse : on emploie une solution aqueuse d'acétone, de bromure et de carbonate de potassium à travers laquelle on fait passer un courant électrique. On opère sans diaphragme et l'on a soin, pendant la préparation, de diriger constamment un courant d'acide carbonique dans le liquide additionné d'un peu de chromate pour prévenir la réduction à la cathode. On pousse l'électrolyse jusqu'à ce qu'il se forme du brome-bromoforme, puis on décompose ce produit par une solution aqueuse d'acétone et de carbonate de sodium.

La formation du bromoforme est certainement due à une réaction secondaire, car il ne s'en produit qu'au bout d'un certain temps d'électrolyse. Si l'on opère avec un diaphragme, le rendement peut atteindre 90 p. 100, mais une certaine quantité de brome disparaît.

Le bromoforme pur est un liquide incolore; il fond à la température de 7°6 au-dessus de 0° et bout à 151°.

Iodo-thymol. — Pour préparer électrolytiquement l'iodo-thymol, on prend 3 kilogrammes de thymol, 0,8 kilogramme de soude et 7 kilogrammes d'iodure de potassium, le tout en solution dans 200 litres d'eau. En se servant d un appareil muni d'un diaphragme, l'iodo-thymol prend naissance assez facilement et se dépose dans le compatiment de l'anode. Cette préparation n'est du reste pas spéciale à l'iodo-thymol : elle s'applique également aux dérivés iodés des phénols et, en règle générale, on opère l'électrolyse d'une solution d'un phénate alcalin en présence d'iodure de potassium.

Récupération de la glycérine des lessives de savon. — La glycérine, $C^3H^8O^3$ est en général obtenue comme produit accessoire de la fabrication des bougies ; elle est pure et n'a besoin que d'être concentrée lorsqu'elle a été obtenue par la saponification des corps gras au moyen de la vapeur d'eau surchauffée. On peut de même la préparer ou plutôt la retirer des lessives de savon, par électro-

lyse. La lessive qui reste dans les savonneries contient en effet, outre de l'alcali libre (potasse et soude) des glycérides gras, de la glycérine libre et quelques acides gras. Si on la soumet à l'action d'un courant électrique, les composés de la glycérine sont dissociés, la glycérine est mise en liberté, tandis que les substances albuminoïdes et colorantes sont rendues insolubles et peuvent être facilement extraites de la liqueur par filtration.

Dans cette opération, on se sert d'une anode en zinc ou en charbon; la cathode en est séparée à l'aide d'une cloison poreuse. Le courant électrique décompose la soude en même temps que les composés de la glycérine : le sodium libéré se rend à la cathode où il est converti en soude caustique.

La glycérine ainsi extraite des lessives de savon est douée d'une grande pureté et elle peut être directement utilisée pour toutes sortes d'usages : mêlée à divers médicaments, elle remplace les pommades et les huiles, dans le pansement des plaies ; ses propriétés hygrométriques la font également employer pour maintenir humide l'argile à modeler et les cuirs non tannés.

Chloral. — Le chloral, qui a pour formule $CCl^3.COH$ se prépare généralement en faisant arriver un courant prolongé de chlore dans de l'alcool refroidi à 0° ; il se produit d'abord de l'aldéhyde $CH^3.COH$; puis, lorsque l'absorption cesse, on laisse la température du mélange s'élever peu à peu, et l'on continue jusqu'à ce que le chlore ne soit plus absorbé par l'alcool porté presque à la température de l'ébullition ; cette dernière réaction s'effectue d'après l'équation suivante :

$$CH^3.COH + 6Cl = CCl^3.COH + 3HCl.$$

Le liquide est alors distillé sur de l'acide sulfurique, puis sur de la craie : on recueille ce qui passe entre 94° et 99°.

On peut également préparer du chloral à l'aide du courant électrique, en électrolysant une solution concentrée et chaude de chlorure de potassium en présence d'alcool éthylique. On place l'électrolyseur dans un alambic, les électrodes étant séparées par un diaphragme poreux ; l'anode est formée par des lames de

charbon montées sur un arbre vertical servant d'agitateur et la cathode par une lame de cuivre.

Pour mettre en marche l'opération, on remplit l'appareil de la solution de chlorure de potassium KCl, chauffée à 100° et l'on fait arriver lentement dans celle-ci l'alcool par le compartiment positif. Le chlore est d'abord mis en liberté, puis il réagit sur l'alcool avec formation d'acide chlorhydrique ; le gaz chlorhydrique revient au compartiment cathodique pour saturer la potasse qui y prend naissance et reformer le chlorure de potassium. Une fois la chloruration terminée, on distille le produit obtenu : celui-ci est saturé de chlorure de potassium et le chloral insoluble s'isole sous forme huileuse. Il suffit alors de le rectifier sur l'acide sulfurique pour avoir le chloral anhydre.

On peut, dans cette préparation, remplacer l'alcool par le glucose, l'amidon ou le sucre, mais le rendement est alors inférieur à celui que l'on obtient avec l'alcool, ce dernier permettant d'obtenir 50 grammes environ de chloral par cheval-heure.

Le chloral est un liquide incolore, d'une odeur pénétrante ; sa densité est de 1,54. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool et bout à la température de 98°.

Procédé Leconte pour la fabrication électrolytique de l'amidon. — La matière amylacée se rencontre à l'intérieur des cellules d'un grand nombre de végétaux, et en particulier dans les graines de céréales, dans les tubercules de la pomme de terre, dans les fruits du chêne, du châtaignier, du marronnier, dans les racines de rhubarbe, de carotte, de manioc. On désigne plus spécialement sous le nom d'*amidon* la matière amylacée tirée des céréales et par celui de *fécule*, celle qu'on extrait de la pomme de terre.

Pour extraire l'amidon du blé, on peut agir soit par fermentation, soit par lavage. Le premier procédé ne s'applique guère qu'aux farines avariées, car si on l'emploie pour de bonnes farines, il a le désavantage de faire perdre le gluten qui l'accompagne dans le blé avec le sucre qui a une assez grande valeur. Le second procédé ou procédé de lavage permet au contraire de récupérer le gluten : il consiste à délayer la farine avec un peu d'eau, de manière à former une pâte que l'on soumet, au bout

d'une heure, à l'action d'un mince filet d'eau, en la malaxant continuellement au-dessus d'un tamis. Les grains d'amidon sont entraînés par l'eau et celle-ci passe laiteuse à travers le tamis : le gluten reste dans la main ou dans l'appareil malaxeur sous forme d'une masse grise plastique, tandis que l'amidon se dépose au fond de la cuve.

M. Leconte, à qui l'on doit l'application du traitement électrolytique à la fabrication d'un grand nombre de substances analogues à la fécule, a imaginé un procédé qui s'applique particulièrement à l'extraction de l'amidon du riz par électrolyse. Il consiste à traiter cette céréale par des solutions de soude caustique, à teneurs de plus en plus faibles, la durée du temps d'immersion allant en diminuant pour chacune de ces solutions, de la plus riche à la plus pauvre ; on a soin, du reste, d'effectuer un lavage à l'eau, après chaque passage du riz dans les solutions de soude caustique. Lorsque le dernier lavage a été effectué, on égoutte convenablement le riz et on le porte à la mouture en laissant couler sur sa masse un mince filet d'eau. Au sortir des meules, la pâte ainsi formée est additionnée d'eau, de manière à constituer une solution marquant 4 ou 5°B., puis elle est tamisée et mélangée avec de la soude caustique, de telle façon qu'on soit finalement en présence d'une liqueur ayant une alcalinité d'environ un gramme de soude par litre de lait d'amidon.

Cette matière est alors envoyée dans un électrolyseur ayant la forme d'une pyramide renversée contenant des électrodes verticales d'aluminium ou de zinc ; on peut former des groupes de trois électrolyseurs en parallèle avec 6 plaques dans chacun d'eux. Une fois l'opération électrolytique terminée, les précipités organiques qui se sont formés se déposent dans des tamis, tandis que l'amidon blanchi et purifié est ensuite recueilli sur des plans inclinés.

On a perfectionné cette méthode en épurant l'amidon d'une façon un peu différente et en remplaçant la soude caustique par l'acide sulfureux ; l'électrolyse se pratique dans ce cas dans un appareil semblable à celui qui est utilisé lorsqu'on se sert de soude caustique.

Fabrication électrochimique de la cellulose de bois. — Dans le procédé Kellner, qui sert à cette préparation, on emploie une

chaudière analogue à celles qui sont utilisées actuellement pour le traitement par la chaux ou le carbonate de sodium. Les parois de la chaudière servent d'électrodes négatives et, à l'intérieur, est disposée une série de tuyaux raccordés constituant un espace annulaire : c'est dans cette sorte de compartiment que l'on place l'anode constituée par une lame de platine et l'appareil tout entier est rempli de fibres ou de copeaux de bois à traiter, tandis qu'on chauffe par circulation de vapeur.

On commence par traiter d'abord les matières végétales par un lait de chaux ou une solution à 0,5 p. 100 d'hydrate ou de carbonate alcalin. Il se forme de l'alcali dans le compartiment extérieur qui extrait les matières résineuses ou intercellulaires du bois. On soumet ensuite les substances à l'action du chlore gazeux qui se dégage du compartiment central et qui provient de l'électrolyse d'un chlorure métallique. On a soin d'éliminer préalablement l'excès de liquide retenu par les matières végétales au cours du premier traitement et pour cela, il suffit de les presser ou de les essorer. Sous l'action du chlore et de la chaleur provenant de l'absorption et de la fixation de cet élément par les liquides contenus dans les matières végétales, il se produit une oxydation très lente des lignines ou matières incrustantes du bois; celles-ci sont transformées, dans certaines substances végétales, en produits complètement solubles dans l'eau, tandis que dans d'autres, elles sont transformées en produits solubles dans les solutions alcalines diluées à 5 p. 100.

Lorsque la transformation ne s'opère pas complètement par l'oxydation préalable, le résidu qui, après traitement par l'eau, reste à côté de la cellulose et consiste en matières incrustantes oxydées et chlorées, peut être isolé de cette dernière, soit au moyen d'un lait de chaux ou d'une solution très diluée d'hydrate ou de carbonate alcalin, soit à l'aide de ces deux traitements successifs à la température ordinaire ou à chaud, suivant la nature des substances végétales traitées : le résidu se dissout dans ces bains.

Lorsque les matières végétales sont complètement imprégnées de chlore, il faut avoir soin de les retirer de l'appareil à chloruration, sans quoi la fibre végétale, c'est-à-dire la cellulose, serait transformée en oxycellulose et en composés de différentes teneurs

en chlore, sans intérêt au point de vue de leurs applications.

Lorsque l'opération est bien conduite, on obtient une substance formée de cellulose presque pure ; on la lave toujours soigneusement à l'eau, on la blanchit même dans certains cas, puis on la sèche convenablement : elle est alors prête à être livrée au commerce. C'est une substance blanchâtre, solide et douce au toucher ; sa densité est comprise entre 1,25 et 1,45. Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et les huiles fixes ou volatiles, mais elle se dissout dans le réactif de Schweitzer (dissolution d'oxyde de cuivre dans l'ammoniaque). La chaleur la décompose, en donnant des gaz inflammables, de l'acide acétique, de l'esprit de bois, des goudrons et un résidu de charbon.

La cellulose a un grand nombre d'usages : elle sert particulièrement à fabriquer les tissus de chanvre, de lin et de coton; on l'emploie de même dans la préparation du coton-poudre, du papier et du parchemin végétal.

Réduction électrolytique de la nitrobenzine. — La nitrobenzine $C^6H^5AzO^2$ est un liquide jaune rougeâtre, ayant l'odeur de l'essence d'amandes amères et que l'on prépare industriellement en versant peu à peu de la benzine dans un mélange constamment refroidi d'acide nitrique et d'acide sulfurique ; une agitation continue empêche la formation de couches liquides séparées : on étend ensuite avec une grande quantité d'eau et on lave le composé oléagineux qui se précipite.

La réduction de la nitrobenzine pour l'obtention des amines primaires est le point de départ d'une série importante de produits organiques ; cette réduction, qui peut se produire facilement par l'hydrogène, s'effectue d'après l'équation chimique suivante :

$$C^6H^5 . AzO^2 + 6H = C^6H^5 . AzH^2 + 2H^2O.$$

Le composé $C^6H^5AzH^2$ est un corps très important : il sert, en effet, de base à un grand nombre de matières colorantes et constitue l'aniline ou phénylamine.

La réduction de la nitrobenzine peut de même être obtenue par électrolyse : en effet, les recherches d'Elbs, Gattermann et Haüssermann ont démontré que le courant électrique peut agir à la

cathode sur les nitrobenzols en solution ou en suspension, en donnant lieu à la formation de tous les produits intermédiaires entre la nitrobenzine et l'aniline. Si l'on remplace ces dérivés nitrés d'hydrocarbures par les dérivés nitrés des acides aromatiques ou par leurs éthers, on obtient des acides aminoxycarboxyliques et les éthers correspondants. La réduction électrolytique a pour elle l'avantage de ne faire intervenir dans les réactions qu'elle détermine aucun élément étranger, alors que les réactions chimiques simples exigent l'emploi de réducteurs, tels que le fer, le zinc ou l'amalgame de sodium. On doit donc donner la préférence à la méthode électrolytique.

Nous allons dire quelques mots des principaux composés qui peuvent ainsi être préparés par la réduction électrochimique de la nitrobenzine avec un bon rendement.

1° *Préparation de l'azobenzène.* — La formule qui exprime la réduction de la nitrobenzine en solution alcaline est la suivante :

$$2C^6H^5 . AzO^2 + 8H = (C^6H^5Az . C^6H^5 . Az) + 4H^2O.$$

Mais l'azobenzène n'est pas le seul produit qui se forme dans cette réaction, car tandis qu'une partie du composé ne se transforme qu'à l'état d'azoxybenzène, il y a déjà formation d'hydrazobenzène :

$$2C^6H^5 . AzO^2 + 6H = (C^6H^5 . AzO . C^6H^5 . Az) + 3H^2O$$
$$2C^6H^5 . AzO^2 + 10H = (C^6H^5AzH . C^6H,AzH) + 4H^2O.$$

Pour effectuer cette préparation, on prépare une solution contenant 25 grammes de nitrobenzine et 350 centimètres cubes d'alcool, et l'on mélange le tout à une solution de soude caustique composée de 40 grammes de cette substance dans 50 grammes d'eau. Le tout étant versé dans un récipient en verre, on plonge dans le liquide un vase poreux contenant une solution à 25 p. 100 de soude caustique dans l'eau. On peut également se servir, à la place du vase poreux, d'un sac en toile de coton à mailles épaisses et serrées ; celles-ci se gonflent au contact prolongé de la liqueur caustique et il en résulte que la perméabilité du sac est supérieure à celle d'un vase poreux ordinaire. Comme électrodes, on se sert de cylindres en toile de nickel.

Il est convenable, dans cette préparation, de chauffer préalablement les solutions avant de les verser dans les vases, la température nécessaire à la réaction étant ensuite maintenue par le passage du courant électrique lui-même. Les vapeurs d'alcool se condensent presque en totalité à la partie supérieure du récipient qui ne contient pas de liquide et retombent ensuite dans la liqueur : on ajoute de temps en temps de cette substance pour compenser les pertes par évaporation. La densité de courant généralement employée est de 1,5 à 2 ampères par décimètre carré à la cathode.

Lorsque le courant qui traverse l'électrolyte est trop intense, la solution entourant la cathode qui, de jaune était devenue orange, puis brun rouge, s'éclaircit et redevient jaune orange. On interrompt alors le courant. La solution électrolysée ne contient plus de nitrobenzine, car cette dernière s'est transformée en azobenzène; celui-ci constitue la plus grande partie du produit obtenu, avec de très faibles quantités d'hydrazobenzène et d'azoxybenzène.

Avant que la solution ait eu le temps de se refroidir, on la verse dans un récipient spécial où on la soumet pendant une heure à l'action d'un courant d'air. Il se produit alors la réaction suivante :

$$(C^6H^5AzH \, . \, C^6H^5AzH) + O = (C^6H^5Az \, . \, C^6H^5Az) + H^2O,$$

c'est-à-dire que l'oxygène de l'air transforme par oxydation l'hydrazobenzène en azobenzène : celui-ci peut dès lors cristalliser. On le filtre ensuite et, de cette façon, on l'obtient à l'état de grande pureté. Quant à la partie du composé qui est demeurée liquide, on la précipite par de l'eau puis on la distille dans un courant de vapeur d'eau; après plusieurs cristallisations dans des solutions alcooliques ou d'éther de pétrole, la substance traitée est complètement pure.

2° *Préparation du paramidophénol.* — La transformation de la nitrobenzine en paramidophénol se produit d'après la réaction suivante :

$$C^6H^5 \, . \, AzO^2 + 4H = C^6H^5.AzH \, . \, OH + H^2O = C^6H^4 \, . \, AzH^2 \, . \, OH + H^2O.$$

Pour effectuer cette préparation, on se sert d'un électrolyseur dont les deux électrodes sont constituées par du platine ; dans le compartiment anodique, on verse de l'acide sulfurique concentré ordinaire et dans le compartiment cathodique, une solution de 20 grammes de nitrobenzine dans 150 grammes d'acide sulfurique concentré et pur, additionné seulement de quelques gouttes d'eau. Comme diaphragme, on se sert d'un vase poreux que l'on imbibe soigneusement d'acide sulfurique. Pendant l'opération électrolytique, on chauffe à une température voisine de 75°, mais en refroidissant de temps en temps le compartiment de la cathode ; la densité du courant en ce point doit être de 6 ampères environ par décimètre carré. Lorsque l'électrolyse est complète, on verse le contenu du vase poreux encore chaud dans un récipient refroidi extérieurement, ce qui permet au sulfate de paramidophénol de cristalliser. Après une filtration sur de l'asbeste, on sèche le produit sur une plaque de terre cuite et l'on procède à une nouvelle cristallisation, après dissolution à chaud dans un mélange d'eau et d'alcool. Comme sous-produits, on obtient du sulfate d'aniline et de l'acide paramidophénol-sulfonique.

3° *Préparation de l'acide paramidophénol-sulfonique.* — La préparation de cet acide au moyen de la nitrobenzine peut s'exprimer par la réaction chimique suivante :

$$C^6H^5.AzO^2 + 4H + SO^4H^2 = C^6H^4.AzH^2.SO^3H + 2H^2O.$$

La cathode qui sert dans cette préparation doit être en platine et avoir de grandes dimensions ; l'anode est également en platine et elle est disposée à l'intérieur du vase poreux. Le vase à précipiter doit être entouré d'asbeste ou mieux encore, disposé à l'intérieur d'un bac contenant de la kieselguhr, sorte de silice fossile provenant de carapaces d'infusoires et qui, par sa constitution physique, se prête très facilement à absorber de grandes quantités de liquide.

On verse alors de l'acide sulfurique dans le vase poreux, et dans le compartiment cathodique, une solution de 40 grammes de nitrobenzine dans 150 grammes d'acide sulfurique fumant. Le liquide s'échauffe par le fait même des réactions en jeu et lorsque

l'opération est bien en train, la densité du courant ayant monté de 2 à 6 ampères par décimètre carré, on s'arrange de façon à ce que la température reste comprise entre 80° et 120°. A la fin de l'opération, on verse le liquide du compartiment cathodique dans trois fois son volume d'eau, après l'avoir refroidi ; on laisse ensuite reposer le tout pendant plusieurs heures, puis on filtre. Le filtrat obtenu est composé d'un mélange de sulfate d'aniline et de paramidophénol. Pour effectuer la séparation de ces deux substances, on épuise le contenu du filtre par une solution diluée et chaude de carbonate de soude : il se forme le sel de soude de l'acide sulfonique. Ce dernier étant soluble, on peut provoquer, par une addition d'acide chlorhydrique, la précipitation de l'acide paramidophénol-sulfonique : celui-ci se présente sous forme de beaux cristaux miroitants, de couleur violette qu'il suffit de filtrer après lavage pour les avoir à l'état pur.

Réduction électrolytique des nitrotoluènes. — Le toluène, $C^6H^5.CH^3$, qui dérive de la benzine par substitution du radical CH^3 à un atome d'hydrogène, donne par l'action de l'acide nitrique trois nitrotoluènes isomères, l'un solide et les deux autres liquides, que l'on sépare par distillation fractionnée dans le vide. Comme avec la nitrobenzine, on peut obtenir avec ces composés, par réduction électrolytique, un grand nombre de substances intéressantes dont les principales sont l'hydrazobenzène, la benzidine et l'alcool paranitro-benzylique.

1° *Préparation de l'hydrazobenzène et de la benzidine.* — Pour préparer l'hydrazobenzène à l'aide de l'électrolyse, on agit comme pour la réduction du nitrobenzène en azobenzène, mais on n'interrompt pas le courant lorsque le liquide s'éclaircit autour de la cathode ; la densité de ce courant doit du reste être plus faible que dans la préparation de l'azobenzène afin d'éviter un dégagement inutile d'hydrogène.

Une fois l'opération électrolytique terminée, on chauffe le liquide qui entoure l'électrode négative et on le verse dans un alambic de forme spéciale avec quelques gouttes de sulfate d'ammoniaque. On laisse ensuite cristalliser, puis on effectue une distillation qui

a pour but de provoquer l'évaporation d'une partie de l'alcool des eaux-mères. Par refroidissement, l'hydrazobenzène cristallise à son tour, mais il contient une quantité plus ou moins grande d'azobenzène. Le rendement est voisin de 65 p. 100.

Pour transformer l'hydrazobenzène en benzidine, on acidule fortement le liquide de la cathode au moyen d'acide chlorhydrique : il se produit alors la transformation moléculaire suivante :

$$\underset{\text{Hydrazobenzène.}}{(C^6H^5 \,.\, AzH, C^6H^5 \,.\, AzH)} = \underset{\text{Benzidine.}}{(C^6H^4 \,.\, AzH^2, C^6H^4 \,.\, AzH^2)}$$

Cette benzidine est précipitée à l'état de sulfate par l'addition d'une solution de sel de Glauber en excès. Après avoir laissé reposer le tout pendant plusieurs heures, on lave le sulfate de benzidine, d'abord avec de l'eau, puis avec de l'alcool et l'on obtient ainsi une matière tout à fait pure.

2° *Préparation de l'alcool nitrobenzylique.* — La préparation de l'alcool paranitrobenzylique repose sur la transformation du paranitro-toluène par oxydation. Pour effectuer cette opération, on se sert, comme électrolyseur, d'un récipient en verre divisé en deux compartiments ; un cylindre en toile de nickel ou une lame de plomb constitue l'électrode négative du système, tandis que l'anode est formée d'une lame de platine contenue dans un vase poreux. On commence par verser de l'acide sulfurique à 1,65 de densité dans le compartiment cathodique, puis dans le compartiment anodique, une solution contenant 15 grammes de paranitro-toluène, 80 grammes d'acide acétique cristallisable, 15 grammes d'acide sulfurique concentré et 7 grammes d'eau. L'appareil est plongé dans un bain porté à la température d'ébullition de l'eau et la densité de courant employée est inférieure de quelques centièmes à 1,5 ampère par décimètre carré à l'anode.

Dans cette réduction électrolytique, on doit laisser passer le courant pendant un temps assez long, l'effet utile de l'oxygène étant insuffisant ; à l'électrode négative, le dégagement d'hydrogène est assez faible et il a pour résultat de transformer l'acide sulfurique en soufre.

Le liquide brun foncé qui se forme dans le voisinage de l'anode est recueilli après l'opération pour être ensuite distillé avec de la

vapeur d'eau. Il se dégage de l'acide acétique, du paranitro-toluène non décomposé et des traces d'alcool paranitro-benzylique. On filtre alors à chaud le contenu du vase poreux et l'on épuise la masse résineuse restante par deux ou trois lavages à l'eau bouillante ; par refroidissement, l'alcool paranitro-benzylique se prend en cristaux ayant la forme de longues aiguilles de couleur jaune brun.

Pour effectuer une séparation complète des substances, on verse une certaine quantité d'éther dans les eaux-mères, puis on agite vivement le mélange ; l'éther s'empare d'une nouvelle quantité d'alcool, d'un peu d'acide acétique, du paranitro-benzène et enfin, d'une matière presque insoluble que M. Œttel considère comme l'éther de l'alcool paranitro-benzylique. Une fois distillé, le résidu est repris par de l'alcool qui ne redissout que l'alcool paranitro-benzylique ainsi que son éther acétique. Pour obtenir ce produit complètement pur, il suffit de l'additionner de noir animal puis de le faire cristalliser dans l'eau. Le rendement atteint environ 40 p. 100.

Production électrolytique de l'acide acétique en partant du bois. — On prépare généralement l'acide acétique en calcinant le bois dans une grande cornue cylindrique ; les produits liquides sont condensés dans un grand serpentin refroidi par de l'eau et recueillis ensuite dans un réservoir. L'acide ainsi obtenu ou acide pyroligneux est toujours coloré en brun ; on le purifie chimiquement en le faisant passer à l'état d'acétate de calcium, puis à l'état d'acétate de sodium, qui cristallise par évaporation. Ces cristaux, traités par l'acide sulfurique, donnent l'acide acétique pur.

Pour obtenir de l'acide acétique par électrolyse, on commence par préparer un acétate alcalin, en faisant digérer du bois ou d'autres substances organiques riches en carbures d'hydrogène dans une solution bouillante et concentrée d'alcali et en faisant arriver un courant d'air dans le mélange.

L'acétate brut ainsi préparé est alors introduit dans un électrolyseur à diaphragme dont les deux électrodes sont constituées par du fer. Il se produit alors la réaction suivante :

$$2C^2H^3O^2Na + Fe + H^2O + O = \underset{+}{(C^2H^3O^2)^2Fe} + \underset{-}{2NaOH},$$

c'est-à-dire qu'il se forme au pôle positif de l'acétate de fer, tandis qu'à la cathode, on obtient de l'alcali libre, de sorte que la solution du compartiment cathodique peut être utilisée pour le traitement d'une nouvelle quantité de matière organique.

L'acétate de fer produit à l'anode est desséché convenablement, pulvérisé et oxydé par l'air, qui le transforme en acétate ferrique, lequel, traité par un acétate neutre alcalin, donne un précipité d'hydrate de fer et une solution de biacétate. Enfin, ce biacétate, chauffé convenablement, donne de l'acide acétique $C^2H^4O^2$ et il reste de l'acétate neutre pour une nouvelle opération.

Cet acide acétique, une fois purifié et concentré, fond à 16°7 ; sa densité à 0° est de 1,08 ; il bout à 118°. Son odeur est caractéristique et suffocante ; sa saveur est fortement acide ; il est très corrosif. Lorsqu'on veut l'obtenir exempt d'eau, on le refroidit et on sépare la partie restée liquide des cristaux formés ; ces derniers, une fois fondus et soumis à de nouvelles cristallisations, donnent l'acide acétique pur, dit cristallisable.

Préparation électrolytique des composés halogénés des acétones. — L'acétone ou propanone, C^3H^6O, peut être considéré comme une combinaison des radicaux acétyle et méthyle (CH^3 CO) CH^3 ; c'est un liquide incolore, d'une odeur éthérée, dont la densité à 0° est de 0,81 et qui bout à 56°. Elle dissout l'acétylène et elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther et brûle avec une flamme bleue.

Si l'on fait passer un courant électrique à travers un mélange d'acide chlorhydrique et d'acétone, on obtient, après un certain temps d'expérience, un liquide lourd agissant très vivement sur les yeux et qui est la monochloracétone, répondant à la formule CH^3CO. CH^2Cl. On obtient la monobromacétone CH^3CO. CH^2Br d'une façon analogue en faisant passer un courant électrique à travers un mélange d'acide bromhydrique et d'acétone.

Le rendement en monochloracétone, calculé par rapport au chlore mis en liberté par le courant, croît généralement avec l'intensité de ce courant, tant que l'on opère en présence d'un excès d'acétone ; mais si cette dernière est en quantité insuffisante, il y a de grandes pertes en chlore ; on obtient des résul-

tats satisfaisants en employant trois volumes d'acétone pour deux volumes d'acide chlorhydrique. Si la densité du courant diminue à l'anode, le rendement augmente : on a ainsi intérêt à prendre une anode à grande surface. Une trop grande élévation de température influe également sur le rendement et la pureté du corps obtenu ; aussi est-il avantageux de refroidir constamment le vase électrolytique par un courant d'eau froide. Quant à l'hydrogène naissant qui se dégage sur la cathode, il est à peu près sans action sur le rendement ; on peut le constater directement, en faisant deux électrolyses simultanées et telles que dans l'une, les deux électrodes plongent dans le même vase, et que dans l'autre, les deux électrodes soient séparées par un vase poreux. Les rendements sont à peu près identiques dans les deux cas et l'hydrogène qui se dégage du vase électrolytique possède le volume que fait prévoir la théorie.

La réaction qui se passe au cours de l'électrolyse est la suivante :

$$CH^3 . CO . CH^3 + ClH = CH^3 . CO . CH^2Cl + H.$$

Dans la préparation de la monobromacétone, on arrive aux mêmes résultats, mais, dans ce cas, il n'est pas nécessaire de refroidir le vase électrolytique ; il est préférable d'opérer à une température variant entre 35° et 40° ; une température plus élevée occasionnerait de grandes pertes en acétone. De plus, l'hydrogène doit ici se dégager à part, en dehors du récipient où prend naissance la monobromacétone, car si l'on n'agit pas ainsi, on constate des différences considérables entre l'hydrogène recueilli et l'hydrogène théorique. L'hydrogène qui fait défaut a agi sur la monobromacétone formée en la réduisant et en abaissant ainsi considérablement le rendement.

Oxydation électrolytique de l'anthracène. — Préparation de l'anthraquinone. — L'anthraquinone se forme dans l'oxydation de l'anthracène $C^{14}H^{10}$. Pour la préparer par la méthode chimique simple, on dissout l'anthracène dans l'acide acétique cristallisable et l'on y ajoute une solution d'acide chromique dans l'acide acétique : il se forme de l'anthraquinone qui cristallise en belles

aiguilles jaunes, fusibles à 285° et bouillant à 382°. Un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique conduit au même résultat.

Le procédé électrolytique Fontane et Perkin consiste à utiliser l'action du courant électrique qui, dans cette préparation, permet d'arriver à un très bon rendement. Les inventeurs ont d'abord tenté d'oxyder directement, par électrolyse, l'anthracène dissous dans un mélange d'acétone et d'acide sulfurique étendu ou dans un mélange de pétrole et d'acide sulfurique étendu, mais les résultats ont toujours été très peu satisfaisants. Ils ont employé ensuite des sels servant de transporteurs d'oxygène, c'est-à dire pouvant facilement céder à l'anthracène une partie de leur oxygène et se reformer ensuite avec l'oxygène dégagé à l'anode : c'est ainsi qu'ils ont essayé les sels de cobalt, de nickel, de chrome, de fer et de manganèse. Les sels de chrome et les deux derniers ont seuls donné de bons résultats en solution acide. Mais si l'on oxyde l'anthracène par l'intermédiaire de l'alun de chrome, on obtient un rendement de 81 p. 100 d'anthraquinone, ce qui est très satisfaisant.

Pour arriver à ce résultat, on prépare d'abord une solution contenant 100 grammes d'alun de chrome, 800 centimètres cubes d'eau et 100 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré ; puis dans cette liqueur, on introduit 30 grammes d'anthracène en poudre très fine, émulsionnée préalablement avec de l'eau. L'anode du système électrolytique est constituée par un vase cylindrique en plomb, tandis que la cathode est formée par un agitateur en plomb ou en aluminium disposé au milieu du vase et tournant à la vitesse de 500 à 800 tours par minute. La densité de courant employée doit se rapprocher autant que possible de 1 ampère par décimètre carré et la température être comprise entre 70° et 80°C. Le rendement peu même être augmenté si l'on continue à faire passer le courant une fois que la quantité théorique d'électricité, nécessaire à l'oxydation complète de l'anthracène, a traversé l'électrolyte.

Une méthode plus récente permet d'obtenir l'anthraquinone par électrolyse en se servant du courant non pour décomposer, comme précédemment, le mélange d'anthracène, d'alun de chrome

et d'acide sulfurique, mais en régénérant par électrolyse l'acide chromique que l'on emploie, dans ce cas, pour oxyder l'anthracène. Le sel chromique est électrolysé dans un vase à diaphragme, afin d'éviter la réduction de l'acide chromique formé et l'oxydation est conduite très lentement.

Pendant cette opération, l'acide sulfurique passe dans le compartiment anodique plus rapidement que le chrome et la concentration de l'acide dans le compartiment cathodique est par suite diminuée. Comme le liquide de la cathode est ensuite placé dans le compartiment de l'anode, il s'ensuit que son acidité se trouve rétablie par le passage de l'acide sulfurique dans ce compartiment. Par ce moyen, non seulement l'oxydation a lieu, mais on conserve de plus la proportion convenable des deux acides.

Dans ce procédé, c'est bien le courant électrique qui fournit l'énergie nécessaire à l'opération, mais le degré d'oxydation est déterminé par la nature même du produit employé comme intermédiaire.

Alizarine et matières colorantes. — L'emploi du courant électrique pour produire des réductions ou des oxydations dans la manipulation des colorants organiques s'est généralisé d'une telle façon dans ces dernières années qu'il est impossible d'en énumérer toutes les applications. En général, on se sert d'un électrolyseur divisé en deux compartiments par une cloison poreuse et la substance à traiter est placée au contact de l'anode, si l'on veut produire une oxydation ou au contact de la cathode, si l'on veut produire une réduction.

Pour préparer de l'alizarine-cyanine, par exemple, on traite par l'électrolyse la tétraxy-anthraquinone en dissolution sulfurique qui, par l'action oxydante du courant électrique, se transforme en alizarine-cyanine ou pentoxy-anthraquinone.

M. Fölting a obtenu l'hématéine et la brésiléine en électrolysant des liqueurs provenant de l'épuisement par l'eau sous pression, du bois de campêche divisé ou du bois du Brésil; on peut traiter en une seule fois 10000 litres du liquide ainsi préparé, en employant un courant de 12 ampères et l'opération ne dure que trente minutes. Les matières colorantes, hématéine ou bré-

siléine, suivant le composé traité, se déposent à l'anode; on les en retire mécaniquement au moyen d'une brosse, au fur et à mesure de leur formation.

Le noir d'aniline peut se former directement sur la fibre des tissus, lorsque ceux-ci sont placés à l'anode d'un bain d'électrolyse contenant un sel d'aniline en solution : on peut de même oxyder facilement les tissus imprégnés d'indigo blanc, en les plaçant au pôle positif d'une cuve électrolytique.

La teinture électrique des cuirs peut être effectuée en étalant la peau sur une table métallique, en recouvrant ensuite d'une couche de liquide tinctorial toute la surface, à l'exception des bords, et en établissant une différence de potentiel entre le liquide et la table métallique. Le premier effet du courant est d'ouvrir les pores du tissu de manière à laisser mieux pénétrer la dissolution qui donne une teinture très stable; il agit ensuite sur le composé en le fixant chimiquement sur le tissu.

Application de l'électrolyse à la préparation des antitoxines. — La préparation des antitoxines par l'électrolyse paraît donner des substances plus actives que celles obtenues par immunisation et présente également sur cette dernière méthode l'avantage de remplacer un processus physiologique assez compliqué par un procédé purement chimique plus facile à surveiller et susceptible de perfectionnements, ainsi que l'ont démontré les recherches de Smirnoff.

Pour arriver à ces préparations, ce savant s'est basé sur le fait suivant : si dans un tube en U, muni d'un robinet dans sa partie recourbée, on introduit une certaine quantité de sérum de chien et si l'on fait traverser ce liquide par un courant électrique ayant une intensité de 0,12 à 0,16 ampère sous une tension de 110 volts, on constate que la partie du liquide contenue dans la branche négative se trouble et devient acide, tandis que celle du liquide de la branche positive reste claire et prend une réaction alcaline. Si l'on interrompt le courant, après quelques heures d'expérience et si l'on empêche les deux sortes de liquides de se mélanger, en fermant le robinet placé à la partie inférieure du tube en U, on remarque que le liquide cathodique ne contient presque plus de dépôt et qu'il n'est plus trouble.

Le sérum ainsi électrolysé a acquis des propriétés nouvelles, les deux liquides anodique et cathodique convenablement neutralisés produisant une forte élévation de température lorsqu'on les injecte à un lapin.

D'après Smirnoff, cette réaction serait due aux produits de transformation de l'albumine et non à ceux de la globurine du sérum.

Mais ce sérum ainsi électrolysé ne possède pas de propriétés curatives. Par contre, si l'on électrolyse certaines cultures virulentes, telles que les toxines, qui sont de nature albuminoïde, celles-ci se transforment par l'action du courant en antitoxines; c'est ainsi que si l'on soumet à l'électrolyse le liquide provenant d'une culture de diphtérie, on obtient un produit doué de propriétés curatives nettement caractérisées et qui est capable de guérir la diphtérie chez le lapin.

Une des principales difficultés de la préparation de ces antitoxines consiste dans la détermination de la durée du courant électrique qui correspond au résultat le plus favorable. En règle générale, il est préférable de se servir d'un courant de faible intensité agissant pendant un temps assez long, plutôt que d'utiliser un courant très intense pendant un temps très court; on a cependant remarqué que l'action du courant, après une certaine limite de temps, paraît amoindrir les propriétés curatives de la liqueur antitoxique.

Pour préparer, par exemple, de l'antitoxine-diphtérie, on commence par électrolyser une culture de bouillon de la toxine-diphtérie; le liquide devient ainsi plus foncé au pôle négatif, par le passage du courant, et plus clair au pôle négatif; puis, au bout d'un certain temps, il se produit des colorations inverses et le liquide s'éclaircit à la cathode. Une fois le maximum de coloration obtenu par la liqueur alcaline cathodique, on interrompt le courant : dans ces conditions, on obtient l'antitoxine la plus efficace. Il suffit de neutraliser la subtance ainsi obtenue et de la filtrer pour pouvoir s'en servir ensuite directement; elle conserve du reste ses propriétés curatives pendant un temps assez long, si l'on a soin de la conserver dans des ampoules ou dans des tubes fermés et scellés à la lampe.

Fabrication électrolytique de la levure : procédé Moller. — Le procédé Moller pour la fabrication électrolytique de la levure consiste à stériliser le moût par un courant électrique, puis à l'ensemencer avec de la levure également électrisée.

Pratiquement, on fait refroidir le moût, après sa saccharification, jusqu'à 15° ou 18° et on le soumet en même temps à l'action d'un courant électrique de 5 ampères environ, qui tue les bactéries ou germes apportés par l'air.

L'électrolyseur employé se compose d'un récipient dont le fond est occupé par une plaque de zinc ou d'aluminium reliée à l'un des pôles d'une source d'énergie électrique, tandis que l'autre pôle communique avec une autre plaque conductrice maintenue à la surface du liquide. On peut également se servir, comme électrode, du serpentin destiné à refroidir le liquide par circulation d'eau.

Suivant la nature et la qualité de la levure que l'on désire obtenir, on fait varier l'intensité de 3 à 7 ampères. Pendant la fermentation qui se produit très vite, on continue à traiter le moût par un courant positif d'intensité convenable et le rendement est très satisfaisant.

Épuration électrolytique des jus sucrés. — Généralités. — Les sucres, qui appartiennent à la famille si importante des hydrates de carbone de la chimie organique, comprennent un grand nombre de composés naturels ou de synthèse dont les deux principaux sont, sans contredit, le glucose et le saccharose ou sucre ordinaire. Ce dernier existe tout formé dans la canne à sucre, dans la sève de l'érable, du palmier, dans les racines de betterave, de carotte, de navet et dans le sorgho. Aux colonies, on l'extrait de la canne à sucre, en Europe, de la betterave, et dans l'Amérique du Nord, de l'érable à sucre. Il apparaît généralement dans les végétaux après le glucose $C^6H^{12}O^6$ et avant l'amidon ; c'est donc un produit transitoire, même dans la betterave, car, après s'être accumulé la première année dans la racine, il abandonne celle-ci pendant la seconde année, et passe dans la tige et de là dans la graine, où il s'emmagasine en se transformant en amidon ; il correspond à la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$.

Les jus sucrés et principalement celui de la betterave contiennent, outre le sucre proprement dit, un certain nombre de substances qui nuisent à ses qualités et qu'il convient d'éliminer lorsqu'on veut avoir un produit satisfaisant aux usages auxquels on le destine dans l'industrie; ils renferment en particulier des matières azotées et des sels à acides minéraux et organiques.

L'électrolyse, en vue de leur purification, consiste d'une part à le clarifier, et, d'autre part, à éliminer les sels qui, ainsi qu'on le sait, possèdent la propriété d'empêcher la cristallisation du sucre; les mélasses contiennent, en effet, à côté du glucose, une quantité importante de sucre ordinaire qui est ainsi retenu par les sels minéraux.

Lorsqu'on fait passer un courant électrique suffisant dans ces liquides sucrés, les matières étrangères se décomposent et se séparent du saccharose; les acides et l'oxygène se portent sur les anodes tandis que les bases et l'hydrogène se portent sur les cathodes.

Les principales difficultés de l'électrolyse des jus sucrés sont l'interversion, au contact des électrodes, d'une certaine quantité de saccharose qui passe à l'état de glucose; ainsi donc, l'avantage de la disparition des sels minéraux est compensée par cette formation de glucose qui possède, de même que les sels minéraux mais à un degré moindre, la propriété d'empêcher la cristallisation du sucre ordinaire, ce qui est un grave inconvénient dans la pratique. Quant à la seconde difficulté de l'électrolyse des jus sucrés, elle résulte de la forte tension qui est nécessaire pour décomposer les substances à éliminer du liquide, étant donné que la teneur des solutions en sels minéraux est déjà très faible lorsqu'on les soumet à l'action du courant électrique, le but de la purification étant précisément d'en éliminer les dernières traces, autant que cela est possible dans la pratique.

D'après M. Tommasi, le sucre se décompose sous l'action d'un courant électrique de 6 à 10 volts; mais cette décomposition ne se produit que lorsque toutes les autres décompositions ont laissé une quantité d'électricité susceptible de l'attaquer à son tour, sa chaleur de formation étant de 563 calories, alors que celle du glucose, qui vient immédiatement après, n'est que de 295 calories. De cette

façon, même si l'on dépasse 10 volts, le sucre ne se décomposera pas si l'intensité du courant est insuffisante pour saturer les combinaisons qui l'accompagnent dans le liquide.

MM. Gin et Leleux qui se sont particulièrement occupés, dans cette purification électrolytique des jus sucrés, d'étudier les variations de résistance électrique des solutions de saccharose sous l'influence du degré de concentration des liquides, de la température et de la densité du courant, sont arrivés à des résultats très intéressants que nous allons sommairement indiquer.

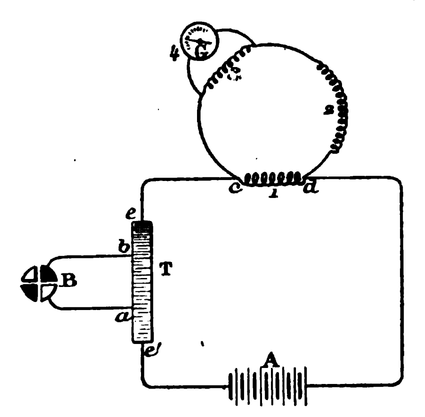


Fig. 323. — Dispositif de MM. Gin et Leleux pour la mesure de la résistance électrolytique des jus sucrés.

Pour étudier le liquide, on dispose celui-ci à l'intérieur d'un tube cylindrique T (fig. 323), le courant électrique fourni par une batterie d'accumulateurs A étant amené à la colonne liquide par deux électrodes *e* et *e'* ajustées aux extrémités du tube. On mesure l'intensité du courant qui traverse la solution à l'aide d'un galvanomètre G disposé comme l'indique la figure, et l'on prend note de la différence de potentiel entre deux points *a* et *b* choisis sur une même génératrice du tube à l'aide d'un électromètre à quadrants B.

Pratiquement, on place le liquide à étudier dans un gros tube T (fig. 324 et 325) fermé à ses deux extrémités par des bouchons en cuivre munis chacun d'une prise de courant *c* ; trois ouvertures sont ménagées sur la génératrice supérieure du tube : dans celle du milieu, on fixe un tube droit rodé qui a pour but d'expulser les bulles d'air qui tendent à rester dans l'appareil au moment du remplissage ; dans celles qui sont plus près des extrémités du tube, on place les extrémités capillaires des tubes *tt* qui servent à prendre la différence de potentiel entre les points *a* et *b* de la figure 323 ; leurs extrémités libres plongent dans les vases R, dans lesquels aboutissent également des fils métalliques reliés aux bornes de l'électromètre. Le tube est rempli au moyen du caout-

chouc *a* qui termine les siphons adaptés aux communicateurs *b;* une pince de Moller permet de maintenir le liquide en repos dans ce dernier pendant l'opération.

Si l'on étudie tout d'abord la variation des résistances spécifi-

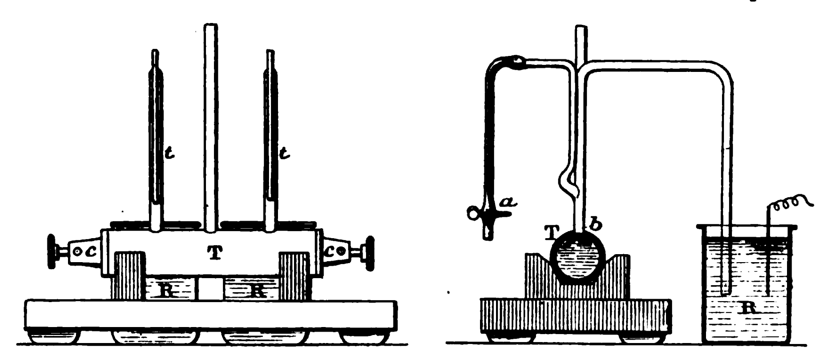


Fig. 324 et 325. — Appareil de MM. Gin et Leleux pour l'électrolyse des jus sucrés (premier dispositif).

ques de plusieurs solutions de saccharose en fonction de la concentration, l'intensité du courant employé étant de 1 ampère par décimètre carré, on obtient une courbe qui présente un minimum au voisinage de la dilution correspondant à 34,2 grammes par litre; théoriquement ce minimum devrait avoir lieu pour un poids de matière correspondant à 27,36 grammes par litre.

Pour étudier la variation des résistances en fonction de la température, on se sert du même appareil que précédemment, mais on remplace le tube droit contenant le liquide par un tube recourbé en U à ses deux extrémités (fig. 326), celles-ci étant terminées par des cupules, permettant d'y introduire un thermomètre en même temps que les fils d'amenée du courant électrique dans le tube. Toute la partie en verre de l'appareil plonge dans un bain destiné à régulariser les variations de température, qu'il est du reste très facile d'apprécier à l'aide d'un thermomètre disposé dans ce bain.

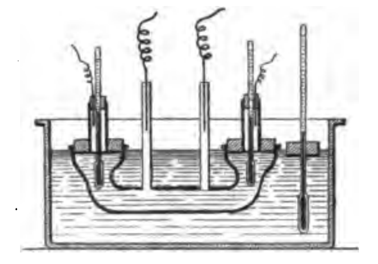


Fig. 326. — Appareil de MM. Gin et Leleux pour l'électrolyse des jus sucrés (deuxième dispositif).

Pour une même variation de température, les variations

de résistance sont différentes et d'autant plus grandes que les solutions sont plus éloignées de leur point d'ébullition ; la loi varie avec la concentration, mais les diverses solutions tendent vers une même résistance limite correspondant à leur point d'ébullition ; sous l'action d'un courant constant, la résistance électrique des liquides sucrés est donc fonction de la température et elle décroît pendant que cette température augmente.

Quant à la variation de la résistance de la solution en fonction de l'intensité du courant, il semble qu'elle décroît lorsque l'intensité augmente, mais, à partir d'une certaine densité de courant, elle est à peu près constante. Cette résistance au départ correspondrait, d'après MM. Gin et Leleux, à l'état d'inactivité initiale des molécules en solution et disparaîtrait après le temps très court nécessaire à l'ionisation correspondant à l'intensité du courant employé. Quant à l'électrolyse proprement dite, elle ne se produirait que sous l'action d'un courant d'intensité suffisante pour réaliser l'ionisation limite.

« Il est évident, ajoute M. Potier, que même en l'absence de toute agitation, la diffusion agit en sens inverse du courant pour rétablir l'homogénéité du liquide et qu'au bout d'un certain temps, il doit s'établir un équilibre entre ces deux tendances opposées et, par suite, un régime permanent et une conductibilité constante ; mais il est clair aussi que les conditions de cet équilibre ne sont pas déterminées seulement par la densité du courant et le degré de dilution du liquide ; les obstacles apportés à la diffusion, la forme des électrodes, leur disposition dans les vases, l'influence de la gravité modifient aussi cet état d'équilibre et, par suite, la résistance de cet ensemble hétérogène ».

L'épuration des jus sucrés à l'aide du courant électrique peut s'effectuer de différentes manières selon le résultat immédiat que l'on a en vue : un grand nombre de procédés ont été imaginés pour débarrasser, par l'électrolyse, les jus sucrés des impuretés qu'ils renferment, mais on peut les classer en trois catégories principales, en mettant à part la méthode d'ozonisation qui ne se rattache qu'indirectement à notre étude. On distingue les procédés par électrolyse simple, les procédés par électro-dialyse (qui emploient des diaphragmes pour éviter la reconstitution des sels

décomposés) et les procédés par électro-hydrosulfitation, basés sur la production de l'acide hydrosulfureux au sein de la solution sucrée : cet acide, en agissant, de son côté, sur les matières organiques en même temps que le courant électrique, permet d'épurer le liquide sucré d'une façon remarquable et d'entraîner toutes les matières étrangères qu'il contient en les décomposant complètement.

Procédés d'épuration électrolytique des jus sucrés. — Nous allons passer en revue les différentes méthodes qui ont été indiquées jusqu'ici pour purifier électrolytiquement les liquides sucrés en insistant sur celles qui ont amené les résultats les plus intéressants au point de vue de la pureté du produit définitif.

1° *Procédé par électrolyse simple.* — Parmi les procédés qui permettent d'épurer les jus sucrés par électrolyse simple, nous signalerons tout d'abord celui qui a été indiqué en 1824 par Elias et qui est basé sur l'emploi simultané du courant électrique et de l'acide tannique liquide. L'électrolyseur se compose d'un récipient en bois dans lequel sont suspendues un certain nombre d'électrodes en zinc ou en cuivre, permettant de faire arriver dans le liquide un courant de 10 volts et de 45 ampères environ. Un serpentin à vapeur, placé dans le bac, permet de maintenir le jus sucré à la température de 55°C. environ pendant l'opération.

Sous l'action du courant, les gommes se précipitent; on les retire de l'appareil au fur et à mesure de leur formation, puis les jus sucrés, au sortir du premier électrolyseur, sont additionnés de chaux et d'acide tannique liquide en quantité suffisante pour précipiter toutes les impuretés et donner au jus un très beau brillant. Cette opération effectuée, on conduit le liquide dans un second appareil plus petit que le précédent et qui ne possède que 4 électrodes, permettant de produire un courant de même intensité que précédemment mais ayant une tension de 6 volts seulement.

Les avantages de ce procédé, qui permet d'obtenir un liquide très clair, seraient principalement : un rendement très élevé, une économie de vapeur considérable, et une diminution notable de la durée du travail.

Le procédé Lavollay, qui date de 1900, utilise, en même temps que l'électrolyse, le manganate de calcium qui a pour effet d'empêcher la recombinaison de l'oxygène et l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau de l'électrolyte : l'oxygène se porte sur le manganate pour former un permanganate instable qui cède aussitôt son oxygène aux matières organiques plus oxydables que le sucre en régénérant le permanganate. L'hydrogène, de son côté, agit sur certains produits en les précipitant du liquide et l'on peut se rendre compte de son action par ce seul fait qu'on n'observe pas de dégagement sensible de ce gaz à la cathode.

Les appareils Lavollay qui ont été utilisés dans la sucrerie de Souppes consistaient en une série d'électrolyseurs au nombre de cinq, montés en cascade et accouplés en tension, chaque bac pouvant contenir environ 14 hectolitres de liquide. Le jus arrivait par la partie inférieure pour s'échapper par un déversoir situé à la partie supérieure; de là, il pouvait se rendre par un large conduit à la partie inférieure du bac suivant. Les électrolyseurs étaient munis d'électrodes en zinc et, pour éviter des arrêts pendant la remise en état des bacs, la batterie était double.

En employant ce procédé tel qu'il vient d'être décrit, pour le traitement de 100 kg. de betteraves, la proportion de chaux employée étant de 1,8 kilogramme, on a pu arriver aux résultats suivants: les jus de diffusion très impurs, dont le pourcentage en sucre était représenté par 10,84 et la pureté par 81,80 ont été transformés après le traitement en un liquide limpide, brillant, très peu coloré, dont la pureté était de 93,41 p. 100 et la quantité de sucre de 42,94 p. 100; il y avait donc une augmentation de pureté de 11,61 p. 100. M. Lavollay estime de plus que l'application de son procédé permettrait de réaliser une économie de 10 p. 100 sur les frais actuels de fabrication.

2° *Procédés par électro-dialyse.* — Ces procédés qui, ainsi que nous l'avons vu, utilisent les diaphragmes pour éviter la reconstitution des sels décomposés ainsi que l'action des acides et de l'oxygène naissant qui peuvent altérer le sucre, permettent d'obtenir une élimination très complète et très efficace des impuretés salines et organiques contenues dans les liquides sucrés.

Dans le procédé Despeissis, on se sert d'un récipient divisé en trois compartiments par des cloisons poreuses : le compartiment central contient la solution sucrée à traiter, tandis que les deux compartiments extrêmes renferment de l'eau dans laquelle viennent plonger les électrodes. Afin de rendre minimum la résistance électrique du liquide au moment de la mise en marche, on acidule légèrement l'eau du compartiment anodique, tandis qu'on alcalinise celle du compartiment cathodique. La cathode est constituée par une substance quelconque (métal ou charbon) conductrice et inattaquable par les alcalis, et l'anode par un métal, tel que le fer, le zinc, l'aluminium.

Pendant le passage du courant au travers de l'électrolyte, il se forme, par suite de l'attaque de l'anode par les acides qui prennent naissance, des sels métalliques qui, à leur tour, sont décomposés par le courant ; les acides de ces sels restent à l'anode, tandis que les bases métalliques tendent à se porter sur la cathode ; mais ces dernières, en passant à travers le liquide sucré, s'unissent aux impuretés qu'il contient et les obligent à se précipiter ; une simple filtration permet ensuite d'obtenir du sucre pur.

M. Dupont a proposé un appareil qui donne également de très bons résultats et dont la disposition extérieure se rapproche de celle du précédent. Son électrolyseur (fig. 327) est une cuve en verre, divisée en trois compartiments par deux cloisons poreuses, en parchemin, par exemple ; les électrodes sont constituées par des plaques de métal et la source d'électricité nécessaire est de 14 à 15 volts pour une densité de courant de 25 à 50 ampères par mètre carré d'anode. Le jus sucré est disposé dans le compartiment du milieu, tandis que de l'eau remplit les deux compartiments extrêmes ; mais au lieu de laisser le jus sucré sans électrodes, comme dans l'appareil précédent, on le met au contraire en communication avec l'électrode positive de la source d'énergie électrique en faisant plonger dans sa masse une lame de plomb ou d'aluminium E ; dans les compartiments latéraux plongent des cathodes en fer D et F.

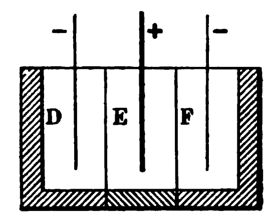


Fig. 327. — Appareil Dupont pour l'électrolyse des jus sucrés.

Sous l'action du courant électrique, les matières albuminoïdes contenues dans le sucre se précipitent par coagulation, les sels doubles se décomposent et les bases sont éliminées; le jus ne renferme alors, en dehors du sucre, que des traces de matières organiques, ainsi que de faibles quantités de chaux, de magnésie et, suivant l'anode employée, un peu de sel de plomb ou d'aluminium. Lorsque l'opération électrolytique a été bien conduite et que la densité du courant est restée comprise entre 25 et 50 ampères par mètre carré, le rendement en sucre est presque égal à l'unité.

3° *Procédés par électro-hydrosulfitation.* — L'acide hydrosulfureux étant capable de réduire énergiquement certaines matières organiques, on peut l'employer avantageusement dans l'épuration des liquides sucrés en le combinant à l'action du courant électrique. Cet acide est produit au sein même de la liqueur sucrée par insufflation d'acide sulfureux pendant le passage du courant; l'acide sulfureux est réduit par l'hydrogène naissant dégagé à la cathode et se transforme en acide hydrosulfureux, d'après la réaction chimique suivante :

$$SO^2.H^2O + 2H = SO^2H^2 + H^2O.$$

Lorsque l'anode est soluble, elle se combine avec les acides du soufre mis en liberté autour d'elle; mais, si elle est constituée par du plomb, il se forme des sels de ce métal, absolument insolubles, tels que du sulfate, du sulfite ou de l'hydrosulfite de plomb.

L'électrolyseur Urbain, qui permet d'arriver à un très bon rendement, consiste en un récipient de verre contenant des anodes en plomb alternant avec des cathodes de zinc, distantes les unes des autres de 8 millimètres, afin de réduire au minimum la résistance du système électrolytique. Le courant de gaz sulfureux arrive dans la solution par un tube débouchant au-dessus des électrodes et il est réglé de façon à correspondre à la quantité d'oxyde de plomb formé par l'électrolyse. Après une heure de traitement, la solution électrolysée est filtrée : on obtient ainsi un liquide clair et remarquablement pur qui, par évaporation et par cuite, donne un produit de très belle qualité.

Le procédé Baudry s'applique à l'épuration des jus et sirops de

betteraves, cannes, sorgho, etc. Dans ce système, l'épuration comprend deux phases distinctes : dans la première, on traite les jus bruts, et dans la seconde, on complète l'opération commencée.

Après avoir été additionnés de 0,4 à 0,6 p. 100 de chaux et soumis à une carbonatation suivie d'une décantation et d'un chauffage, les jus sont traités par l'électro-dialyse. Pour cela on se sert d'un bac à deux compartiments. Les électrodes (plomb, zinc ou aluminium) ont la forme de disques montés sur arbre et elles tournent lentement dans les liquides, mais en n'y plongeant qu'en partie. L'électrolyse s'effectue très bien de cette façon et lorsqu'on juge l'opération suffisamment avancée, on alcalinise de nouveau les jus, on les sature d'acide carbonique pour précipiter la chaux, on les filtre, puis on les soumet à une évaporation soignée. Les sirops sont ensuite traités jusqu'à acidité par l'anhydride sulfureux et envoyés dans le compartiment d'un électro-dialyseur avec cathodes de zinc. Le sirop est filtré, réchauffé à la température de 75° ou 80°, électrolysé en compartiment positif, filtré une seconde fois et envoyé dans l'appareil à cuire. Le sucre obtenu est doué d'une grande pureté et il possède une belle limpidité.

Tannage électrique. — Il y a près de cinquante ans que les premiers essais en vue de tanner électriquement les peaux ont été tentés, dans le but de diminuer la durée de la fabrication, mais il sont restés pendant longtemps sans résultat pratique à cause des difficultés relatives à la production du courant électrique avant la découverte de la machine de Gramme. Aujourd'hui cependant le tannage électrique a remplacé en partie les procédés purement chimiques et il est utilisé avec succès dans un grand nombre d'usines françaises et étrangères.

Chacun sait que la peau se compose de trois parties ou plutôt de trois couches bien distinctes : l'*épiderme*, qui est formé extérieurement de cellules desséchées et aplaties, et intérieurement de celles vivantes à noyau; *le derme*, constitué par l'entrelacement et le feutrage de faisceaux composés de fibrilles de tissu conjonctif; la *couche profonde* constituée par un tissu cellulaire très lâche et de constitution physique particulière.

Le tannage a pour but de transformer cette peau, une fois qu'elle

a été convenablement desséchée, en une matière capable de rester élastique après le traitement et de se montrer complètement imputrescible vis-à-vis des agents de décomposition. L'opération qui permet d'arriver à ce résultat se divise en un grand nombre de phases qui sont : le dessaignage ou ramollissement des peaux, le nettoyage de la surface interne, le pelanage ou élimination de l'épiderme et des poils, le débourrage ou épilage qui consiste à faire tomber le poil, le gonflement de la peau par des bains spéciaux et enfin le tannage proprement dit, qui a pour effet de présenter la peau dans son état de pureté définitive et de la rendre propre à ses différents emplois. La méthode chimique ordinaire présentant de nombreux inconvénients, on a cherché à la remplacer par une méthode électrolytique. Cette dernière ne s'applique qu'au tannage proprement dit, c'est-à-dire à la dernière phase de l'opération, les peaux subissant auparavent toute la série des traitements préliminaires.

D'après M. Zerener, les effets du courant électrique sont très différents suivant que l'on se sert, pour arriver à ce résultat, de courant continu ou de courant alternatif. Le premier produit des pertubations chimiques nombreuses et difficiles à analyser, l'électricité ne se bornant pas à détruire les matières colorantes, mais décomposant aussi l'eau, en formant de l'ozone et des peroxydes qui altèrent les acides tanniques ; avec le courant alternatif, il n'en est pas de même et les résultats que l'on obtient proviennent du mouvement considérable communiqué aux molécules de la solution, jusqu'au cœur même du cuir, en raison des combinaisons et décompositions rapides dues à la nature même du courant.

Un des premiers procédés de tannage électrique employés est celui de Méritens, qui date de 1874. L'appareil qui servait pour la préparation se composait simplement d'une cuve, au fond de laquelle on plaçait une grande plaque de charbon communiquant avec le pôle positif d'une dynamo. Sur cette électrode on empilait les peaux recouvertes de tan, la partie supérieure du système étant constituée par une plaque de zinc reliée au pôle négatif de la machine. La cuve était alors remplie de liquide, puis on faisait passer le courant de la dynamo pendant un temps plus ou moins long. Le courant avait pour effet, d'après l'inventeur, de faciliter

principalement le passage de la solution tannique au travers des peaux et d'activer l'opération.

Landin et Abom ont imaginé un procédé dit « procédé suédois » qui emploie le courant alternatif. Les pôles conducteurs sont constitués par deux plaques de cuivre très longues et très minces, tendues dans des cadres en bois et reliées aux deux côtés des cuves. Entre ces deux plaques, on suspend sur des perches les peaux en fabrication, ou encore, on dispose celles-ci les unes sur les autres dans le liquide; dans ce cas, les deux pôles du système électrolytique doivent être placés au fond de la cuve et au-dessus, comme dans l'appareil précédent. Quoique ce procédé soit moins rapide que le précédent, il conduit à de très bons résultats, les cuirs étant très bien tannés et le rendement étant supérieur de 7 p. 100 environ à celui des anciens procédés.

La méthode indiquée plus récemment en France par MM. Worms et Balé est cependant jusqu'ici la plus parfaite, grâce à la rapidité

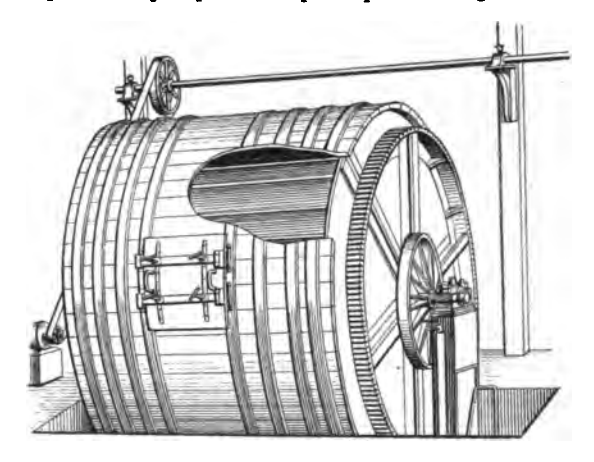


Fig. 328. — Appareil de Worms et Balé pour le tannage électrique des cuirs.

de fabrication, à la qualité des produits et au rendement. L'accélération du tannage est ici obtenue à la fois par l'agitation des peaux noyées dans le bain de liquide tannique et par la circulation du courant électrique au sein de ce liquide. Pour cela, les peaux, après avoir été dessaignées et épilées avec soin, sont disposées dans un tambour cylindrique qui tourne autour d'un axe horizontal et immergées dans une solution tannique obtenue au moyen

d'extrait d'écorce de chêne ou de châtaignier (fig. 328). Chaque tambour reçoit environ 600 kilogrammes de peaux et 1 350 litres de liquide tannant auquel on ajoute une faible quantité d'essence de térébenthine. De chacune des bases du tambour partent, dans l'intérieur de la cuve jusqu'à la base opposée, huit gros fils de cuivre longeant la paroi intérieure. Ces deux séries de fils constituant les électrodes sont reliées à une dynamo par l'intermédiaire de balais placés aux extrémités de l'axe de rotation. La cuve est donc garnie intérieurement de seize fils alternativement positifs et négatifs, distribuant le courant dans toutes les parties du liquide dont l'action sur la peau est ainsi rendue très uniforme.

Si en même temps que l'on fait tourner le tambour, on fait traverser le liquide par un courant de 10 ampères sous 100 volts environ, les échantillons traités ont l'aspect, la couleur et les qualités du cuir ordinaire et rien n'indique qu'ils ont été préparés par une méthode différente des méthodes usuelles.

En essayant ces cuirs à l'acide acétique, ce qui a pour but de mettre en évidence les parties non tannées, on constate, que suivant leur provenance, les peaux peuvent être complètement tannées en une durée de temps qui varie de 48 à 108 heures : le tannage durera donc quatre jours et demi au maximum au lieu d'un minimum de trois mois, exigé par les procédés ordinaires. La méthode de MM. Worms et Balé constitue donc un progrès considérable par la rapidité avec laquelle elle transforme la peau en cuir imputrescible.

Le tableau ci-dessous permettra au lecteur de se rendre compte, exactement, dans quelle proportion l'électricité réduit la durée du tannage :

PEAUX	DURÉE DU TANNAGE	
	heures.	mois.
Veau léger	24 à 32	3
Veau lourd	48 à 60	4 à 6
Vache légère et cheval	72	8 à 10
Vache lourde et bœuf moyen	84 à 96	18 à 12
Bœuf lourd	96 à 108	12 à 15

Les chiffres placés dans la première colonne indiquent la durée du tannage électrique en heures et ceux de la seconde, la durée du tannage en mois; ils sont une confirmation très évidente de ce que nous avons exprimé plus haut.

Le British Tanning C°, qui possède dix appareils semblables à celui qui vient d'être décrit, peut produire annuellement 800 tonnes de cuir; la force motrice nécessaire à la marche de l'usine est de 40 chevaux environ. En 1892, on a de même monté au Brésil une autre usine fonctionnant avec 100 de ces appareils ; elle produit annuellement 70000 tonnes de cuir.

Dans le procédé Groth qui se rapproche du précédent, on se sert d'un appareil dans lequel les électrodes sont placées le long des parois. Ce sont de simples bandes de cuivre disposées en forme de gril : quatre de ces bandes, d'une longueur de 1,27 m. et d'une largeur de 5 centimètres, sont placées à 20 millimètres l'une de l'autre et sont réunies ensemble, en haut et en bas, par des bandes de même largeur. Toute la surface représente environ 2 mètres carrés.

Si l'on fait mouvoir les peaux en avant et en arrière en faisant varier la densité du courant, on constate que les meilleurs résultats sont obtenus avec des courants de basse tension et de faible intensité ; cependant l'agitation mécanique du liquide et des peaux accélère le tannage. Les peaux sont complètement tannées au sortir de l'appareil ; elles se présentent dans de parfaites conditions pour fabriquer toutes sortes de produits, le cuir étant toujours d'excellente qualité.

Décoloration du tanin. — Procédé Villon. — Le procédé Villon pour la décoloration du tanin consiste à électrolyser les jus tannants en employant l'appareil représenté par la figure 329. Cet appareil se compose d'un récipient cylindrique A portant dans son axe un arbre en cuivre BB sur lequel sont fixés des disques en toile du prisme métal C. Un cylindre eu terre poreuse P renferme une spirale de plomb servant d'électrode positive tandis que l'arbre et les disques forment l'électrode négative. Pendant l'opération, l'eau est décomposée par le courant électrique qui traverse l'appareil et l'hydrogène naissant décolore énergiquement la lessive sans détruire le tanin.

Stérilisation électrolytique du lait. — Le lait est un compose organique contenant environ 87 p. 100 d'eau à laquelle viennent s'ajouter un certain nombre de substances nutritives indispensables à l'alimentation et parmi lesquelles on distingue principalement la caséine, le beurre, le lactose, des sels divers et aussi de l'albumine. Une goutte de lait vue au microscope apparaît comme un liquide transparent au milieu duquel nagent de petits globules

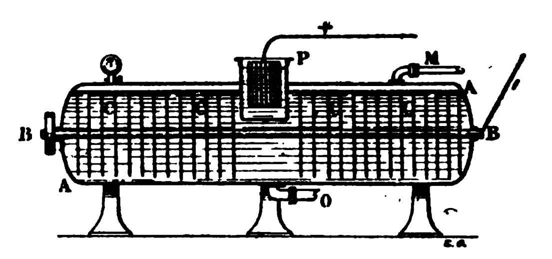


Fig. 329. — Appareil de Villon pour la décoloration électrolytique du tanin.

remplis de beurre ; ce sont ces globules qui, en montant à la surface du liquide en repos, constituent la crème.

La stérilisation du lait par la chaleur est une opération très difficile, car pour stériliser le lait et assurer sa conservation presque indéfinie, il est nécessaire de prolonger l'action du feu pendant un temps très long et de prendre, pendant cette opération, un grand nombre de précautions, si l'on veut que le produit définitif possède toutes ses qualités. L'ébullition, en effet, même prolongée, ne détruit pas tous les germes et, en pratique, il est nécessaire d'atteindre une température de 120° et de prolonger l'opération pendant vingt minutes dans des vases clos pour obtenir un résultat satisfaisant. Mais, même en prenant toutes ces précautions, le lait stérilisé est encore un produit bien imparfait, car ainsi qu'on l'a démontré tout récemment, le feu présente l'inconvénient d'éliminer de ce produit la *lécythine*, qui fournit à l'organisme le phosphore nécessaire à son développement, et qui en se transformant, n'agit pas aussi efficacement qu'au début.

Il convient donc de chercher à remédier à ces inconvénients et de résoudre le problème suivant : tuer les microbes du lait sans altérer la composition de ce dernier. L'ozone, l'eau oxygénée, l'oxygène pur ont alors été tour à tour employés, mais ils n'ont

aboutit à aucun résultat. Au contraire, l'emploi du courant électrique a pleinement réussi et, d'après MM. Guarini et Samarini, qui se sont particulièrement occupés de cette question au point de vue théorique et pratique tout à la fois, on peut admettre que pour opérer la stérilisation électrique du lait, il faut réaliser les trois conditions suivantes : 1° faire traverser le lait par un courant alternatif et non par un courant continu, le courant employé ayant une fréquence suffisante pour prévenir la décomposition du liquide ; 2° maintenir une intensité de courant suffisante pour détruire les microbes ; 3° employer une différence de potentiel suffisamment élevée pour surmonter la résistance assez grande du lait.

Les inventeurs font remarquer que si l'on ne dispose pas d'un courant alternatif à basse tension, on peut remédier à ce défaut en additionnant le lait d'un sel ou d'un acide pour le rendre plus conducteur de l'électricité ; mais alors, il faut employer un courant de plus forte intensité et les matières conductrices employées doivent être de composition telle qu'on puisse les éliminer à la fin de l'opération sans altérer la qualité du lait.

Quant à l'appareil à utiliser dans la pratique, il est très simple : il consiste en un récipient en matière isolante dans lequel on verse le lait à stériliser, les électrodes amenant le courant étant constituées par deux tiges ou deux lames de charbon platiné, le tout soigneusement lavé à l'eau distillée avant et après chaque stérilisation.

Méthode électrolytique de dessiccation des bois. — On se sert de la méthode électrolytique depuis quelques années pour dessécher les bois et, en principe, cette méthode consiste à traiter le bois par un bain de composition spéciale, en même temps que ce dernier est traversé par un courant électrique. Sous l'influence de celui-ci, la sève du bois est éliminée et vient à la surface du bain, tandis que le bois absorbe la solution par ses pores et s'en imprègne. Il suffit alors de retirer la matière ainsi traitée de la cuve électrolytique et de la dessécher à l'air libre pour la rendre propre à ses différents usages.

Pratiquement, le bois à traiter est disposé à plat dans un bassin en bois au fond duquel est un serpentin de cuivre. Le bassin

contient une solution composée de 10 parties de borax, 5 de résine, 0,75 de carbonate de soude et 84,25 d'eau ; cette solution doit arriver à 5 ou 6 centimètres au-dessous de la partie supérieure du bois. On la maintient à 35° environ par une circulation de vapeur dans le serpentin et on dispose le bois de telle façon que sa surface inférieure, c'est-à-dire celle sur laquelle il repose, soit juxtaposée à une plaque de plomb reliée au pôle positif d'une dynamo ; le pôle négatif de cette dernière est en relation avec une seconde lame de plomb placée dans une auge dont le fond, garni de toile et de feutre, repose sur la surface supérieure du bois à traiter.

Pour mettre l'opération en marche, on fait passer à travers le bois un courant de 110 volts, et lorsque l'aiguille de l'ampèremètre indique une intensité de 5 ampères, on extrait avec une pompe une partie de la solution jusqu'à ce que l'intensité soit nulle. Celle-ci remonte peu à peu à 5 ampères : on recommence alors la même opération que précédemment à l'aide de la pompe et ainsi trois fois, ce qui demande environ de cinq à huit heures.

Ce traitement effectué, il suffit alors de dessécher le bois à l'air libre, si l'on est en été, ou dans une étuve, si l'on est en hiver. Quant à la solution, elle sert presque indéfiniment, son rôle se bornant à extraire du bois les matières résineuses ou autres, et non à la pénétrer ; la durée du traitement varie suivant l'essence du bois et surtout suivant son degré d'humidité ; plus le bois est vert, plus l'opération est rapide. Ajoutons à cela que le procédé en question s'applique à toutes les variétés de bois, pourvu qu'on suive pour chacune un traitement en rapport avec sa constitution.

Imprégnation des bois par l'action du courant électrique : procédé Beaumartin. — On sait que pour conserver longtemps en bon état les traverses, les madriers ou les poteaux de bois, on a recours à des procédés divers qui ont pour but principal de recouvrir celui-ci ou même de faire pénétrer dans sa masse des substances qui le rendent imputrescible en prolongeant ainsi sa durée ; on se sert pour cela, soit de substances organiques, telles que le goudron ou certaines essences, soit de sels minéraux, tels que le sulfate de cuivre ou le silicate de sodium.

On a remarqué que l'emploi du courant électrique dans cette opération donnait de meilleurs résultats que les procédés ordinaires, en facilitant la pénétration du liquide dans les fibres du bois et en détruisant les germes capables de la décomposer. En particulier le procédé Beaumartin, qui est tout récent, donne de très bons résultats pratiques et il mérite en conséquence d'être décrit.

Le traitement des bois comporte deux opérations successives

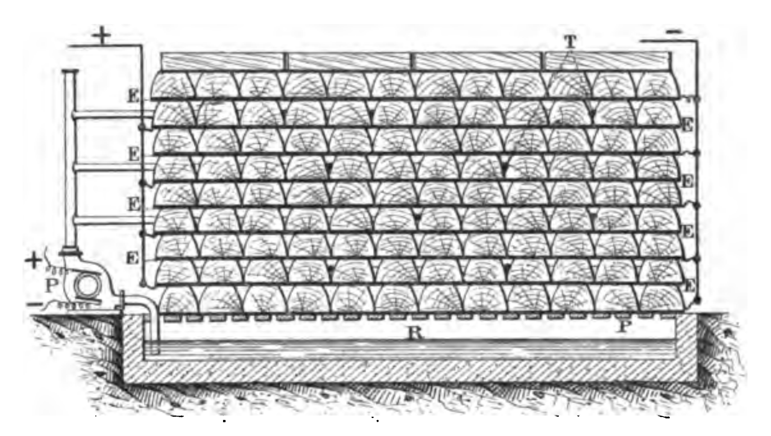


Fig. 330. — Dispositif de Beaumartin pour l'imprégnation des bois par l'action du courant électrique.

se complétant l'une l'autre : dans la première, les traverses ou les bois de nature quelconque sont injectés en vase clos sous pression dans des cylindres analogues à ceux que l'on emploie habituellement dans cette industrie et, dans la seconde, ils sont soumis à l'action d'un courant alternatif qui achève la minéralisation du bois.

L'appareil qui sert à cette opération se compose (fig. 330) d'un réservoir peu profond R en ciment, établi dans le sol; ce réservoir est couvert d'un plancher à claire-voie P disposé au niveau du sol des chantiers ; sur ce plancher, on dépose un premier tapis-électrode E destiné à la fois à amener le courant alternatif dans les traverses et à les imprégner d'une solution étendue de silicate ou de sulfate de sodium. Les traverses qui, ainsi que nous l'avons dit, ont été préalablement injectées par pression, sont placées horizontalement à la surface du tapis-électrode E. Au-dessus de

cette première couche de traverses, on dispose un second tapis-électrode imprégné également de la solution du sel de soude, puis une seconde rangée de traverses et ainsi de suite, jusqu'à ce que l'on ait formé une pile ayant environ 1,50 m. de hauteur. Tout à fait à la partie supérieure de l'ensemble, on dispose des madriers destinés à maintenir les tapis constamment appliqués à la surface des traverses.

Chaque tapis-électrode se compose de deux toiles épaisses de jute entre lesquelles est maintenu un tissu spongieux en coton, appliqué contre une toile métallique en laiton douée d'une grande souplesse. Des tubes de fer percés de trous sont introduits de place en place entre les traverses ; ils ont pour but de maintenir dans un état d'humidité constante les tapis-électrodes et les traverses; une petite pompe rotative P, mue par l'électricité, puise le liquide dans le réservoir inférieur R et le refoule dans les divers tubes de fer placés dans la pile de bois. L'ensemble des tapis est monté en parallèle, de manière à réduire au minimum la résistance électrique totale de la masse du bois à traiter. La force électromotrice efficace du courant alternatif employé est de 110 volts en moyenne et l'intensité varie, suivant la nature du bois, entre 3 et 15 ampères par mètre carré.

L'effet du courant alternatif, dans cette opération, est d'ioniser énergiquement la matière qu'il rencontre sur son passage en modifiant profondément la nature des tissus fibreux, ainsi que celle de la sève et des sels injectés préalablement dans le bois ; les sels solubles qui ont été injectés au début de l'opération se combinent avec les éléments organiques de la sève et de la matière incrustante, pour donner naissance à des sels insolubles qui restent alors *fixés* d'une façon définitive à la surface même des fibres et les rendent imputrescibles. Le courant alternatif a également pour effet de détruire les germes végétaux et animaux que le bois renferme et qui auraient été une cause de destruction et de pourriture en se développant ultérieurement ; de plus, sous l'action ionisante du courant alternatif, les principes amylacés et albuminoïdes que renferme le bois, sont transformés, minéralisés et rendus définitivement inaltérables. Au point de vue de la structure même du bois, les tissus fibreux qui le constituent subissent

une transformation intime, ce qui a pour effet d'augmenter leur ténacité et leur résistance mécanique. Enfin, la méthode électrolytique présente un autre avantage, celui de faire pénétrer les sels antiseptiques jusqu'au cœur même du bois, alors que les procédés d'imprégnation ordinaires n'agissent qu'à une distance relativement rapprochée de la surface.

De nombreux essais ont été effectués dans le but de contrôler le procédé Beaumartin : on en a conclu que les traverses ainsi minéralisées résistent complètement à l'action des agents de décomposition et que les bois traités par cette méthode présentent une dureté remarquable, dans l'aubier principalement, ce qui présente un grand intérêt, particulièrement lorsqu'on se sert du bois pour le pavage des rues. Des traverses ayant subi ce traitement n'ont montré aucune altération sensible à l'essai au pourrissoir ou dans le sol; les sels de cuivre insolubles qu'elles renferment ne disparaissent pas sous l'action de l'humidité, de la pluie ou des terrains sur lesquels elles sont placées.

Ce mode de préparation des bois en général, qui s'applique aussi bien au pin maritime qu'au chêne, à l'ormeau ou au hêtre, peut recevoir un grand nombre d'applications telles que le pavage en bois, les poteaux télégraphiques, les piquets pour les clôtures et pour la vigne, les travaux maritimes, etc. Il s'applique principalement aux variétés de bois qui ne sont pas par elles-mêmes résistantes pour rester longtemps en bon état ou à celles qui sont facilement décomposées par les germes organiques qui se développent dans leur masse.

Électroculture. — Dans le sens propre du mot, on doit désigner par électroculture, l'action exercée par l'électricité elle-même sur les plantes et non l'action exercée par une lumière autre que le soleil, telle par exemple que celle produite par l'arc électrique ou une radiation électrique quelconque.

On a remarqué que l'électrisation des graines avait pour effet d'exercer sur celles-ci des actions physiologiques favorables à leur germination et au développement ultérieur des plantes qui en naîtront. C'est ainsi que si l'on place des graines sur une plaque de verre à laquelle est relié un conducteur venant d'une machine

électrique, on remarque que la germination de ces graines s'effectue très rapidement. Il en est de même si l'on dépose celles-ci dans un vase quelconque dans lequel pénètrent deux électrodes métalliques en communication avec une source d'énergie électrique.

Mais, dans tous les cas, il paraît indispensable d'humidifier légèrement les graines avant de les soumettre à l'action du courant afin de diminuer leur résistance et aussi leur échauffement. C'est Spechniew qui paraît s'être occupé le premier de cette question et il constata expérimentalement que le développement de la plante est plus rapide et celle-ci plus vigoureuse lorsqu'on électrise la graine avec un courant d'induction au lieu d'employer du courant continu; cependant l'emploi du courant continu rend la récolte plus abondante.

D'après M. Kerney, qui a fait de nombreuses recherches en vue d'étudier ce phénomène de l'électrisation des plantes et de son influence sur leur développement, on peut regarder comme admissibles les conclusions suivantes relatives à ses expériences :

1° L'électrisation des graines exerce une influence considérable sur leur germination et le développement de la plantule. L'application d'un courant électrique par courtes périodes accélère la germination de 30 p. 100 après vingt-quatre heures, de 20 p. 100 après quarante-huit heures et de 6 p. 100 après soixante-douze heures;

2° Le maximum de force-électromotrice que l'on peut employer est de 1 volt pour la germination et de 3 volts de courant induit pour l'accroissement de la tigelle et de la racine ;

3° L'effet est surtout sensible pendant les vingt-quatre premières heures; l'effet sur le développement des tiges est de 13 p. 100 inférieur à celui exercé sur la croissance des racines.

Mais si les effets de l'électricité sur la germination des graines sont aujourd'hui assez bien connus, il n'en est pas de même du mode d'action qui amène ces effets. D'après M. E. Guarini, on peut cependant admettre que l'électricité active la vitalité du germe et aussi qu'elle hâte la transformation chimique des albuminoïdes ; les matières hydrocarbonées qui forment la réserve nutritive renfermée dans les cotylédons subiraient plus rapidement,

d'après lui, l'appropriation nécessaire à leur assimilation par l'organisme de la plantule.

Ce phénomène s'accompagne du reste d'une action électrolytique qui décompose l'eau des tissus ou celle du milieu humectant en oxygène et en hydrogène : l'oxygène ainsi produit activerait la respiration du germe et de la plantule en les développant beaucoup plus rapidement.

En général, l'électroculture est basée sur les effets favorables que nous venons d'indiquer et qui se traduisent par une surproduction parfois énorme, par une récolte de qualité supérieure et par une maturité plus précoce.

C'est dans le but de s'assurer de ces résultats que M. Lemströn a imaginé un appareil lui permettant d'utiliser l'électricité statique pour étudier l'influence exercée par celle-ci sur les graines. Cet appareil se compose d'un réseau de fils conducteurs supportés par des poteaux munis d'isolateurs ; les fils sont distants de 1 mètre et portent tous les 50 centimètres environ une tige métallique dirigée vers le sol. Le réseau entier est parcouru par le courant positif d'une machine statique dont le pôle négatif communique avec le sol et la machine fonctionne de sept à huit heures par jour.

Dans des expériences plus récentes, M. Lemströn s'est servi d'un appareil à cylindres, capable de produire une plus grande quantité d'électricité que les autres appareils précédemment utilisés. Après avoir fait agir l'électricité dégagée par cette machine sur un champ de tabac, pendant cent soixante-quatre heures, celui-ci montra une différence de développement très considérable et les excédents de récolte furent, cette année, de 39 p. 100.

De toutes les expériences qu'il a faites, ce savant croit pouvoir dégager les quelques propositions que voici : 1° la proportion dans laquelle les plantes se sont accrues peut s'estimer à 45 p. 100, cette proportion étant en raison directe de la fertilité du sol ; 2° certaines plantes ne supportent le traitement électrique que si elles ont été bien arrosées ; leur surproduction est alors très notable ; 3° le traitement électrique est nuisible pendant les fortes chaleurs solaires : il doit alors être interrompu au milieu du jour.

« L'électricité, ajoute M. Guarini, électrolyse les sels contenus

dans le sol, les décompose et en recompose d'autres plus assimilables par les plantes. D'autre part, elle active la vitalité et, comme elle, favorise les échanges gazeux entre les feuilles et l'atmosphère ; elle active la respiration, la fixation du carbone, la transpiration, la nutrition et la multiplication des cellules ; enfin, elle agit sur l'ascension de la sève en activant l'osmose et en faisant monter les sucs dans les vaisseaux capillaires des tissus. Lorsqu'un tube capillaire, préalablement humecté à l'intérieur, plonge dans un baquet d'eau en communication électrique avec le sol et qu'une fine pointe métallique, reliée au pôle négatif d'une machine à influence, est placée au-dessus du tube capillaire, on constate, dès que la machine fonctionne, qu'il se forme des gouttelettes d'eau dans la partie supérieure du tube. L'eau monte donc le long des parois du tube capillaire. Le même phénomène doit se produire dans les vaisseaux capillaires de la plante lorsqu'elle est soumise au courant électrique. Il se produit alors une augmentation de l'énergie qui fait circuler la sève. Bien entendu, ce n'est que le courant électrique négatif allant du sol vers les pointes du réseau qui exerce cette action. Le courant positif amène à la plante les divers éléments de l'atmosphère et les introduit dans les tissus pour y être assimilés. Il serait donc avantageux d'employer un courant alternatif. C'est pourquoi un système sans fil et à ondes hertziennes semblerait convenir pleinement à la réalisation du phénomène en question ».

En somme toutes les expériences qui ont été effectuées dans le but d'utiliser le courant électrique, statique ou dynamique, pour activer la végétation des plantes sont très concluantes ; il ne reste plus qu'à trouver des moyens pratiques et économiques permettant de résoudre le problème et cela ne saurait tarder, l'agriculture y ayant elle-même un intérêt considérable.

Inscription électrochimique des courants alternatifs. — On sait combien l'étude expérimentale des courants alternatifs présente des difficultés comparativement à celle des courants continus. Cela tient à deux causes principales : d'abord à la complexité et à l'apparence souvent paradoxale des faits, et en second lieu, à la multiplicité des éléments à mesurer.

On possède aujourd'hui des procédés très précis qui permettent cependant de mesurer les différents facteurs de la puissance d'un courant alternatif, mais ils sont toujours forts compliqués et c'est ainsi que la plupart de ceux qui mesurent les différences de phases exigent l'emploi d'au moins un électro-dynamomètre, c'est-à-dire qu'ils obligent à passer par une mesure d'intensité, ce qui est un élément étranger à la question. On doit à M. Janet une méthode électrochimique applicable à l'étude de ces courants et qui rend de grands services dans la pratique par sa simplicité.

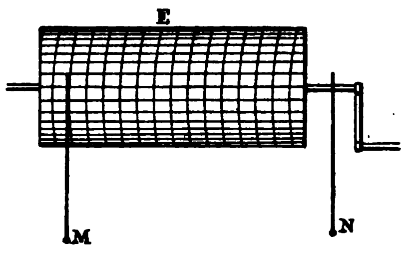


Fig. 331. — Dispositif de M. Janet pour l'inscription électrochimique des courants alternatifs.

Soient M et N (fig. 331) deux points entre lesquels il existe la différence de potentiel périodique que nous voulons étudier. Sur un cylindre enregistreur E, on dispose une feuille de papier imbibée d'une solution de ferrocyanure de potassium et de nitrate d'ammoniaque, en parties égales; à la surface du papier appuie légèrement un stylet M en fer ou en acier. On met en communication le cylindre avec le point N, la pointe avec le point M, puis on met en rotation le cylindre. Chaque fois que l'excès de potentiel de M sur N passe par un maximum positif, une trace de bleu de Prusse s'imprime sur le papier. On obtient de cette façon une ligne discontinue dont chaque maximum, très net, correspond à une période de la force électromotrice étudiée. Ce système joue donc le rôle d'un voltmètre enregistreur branché entre les points M et N.

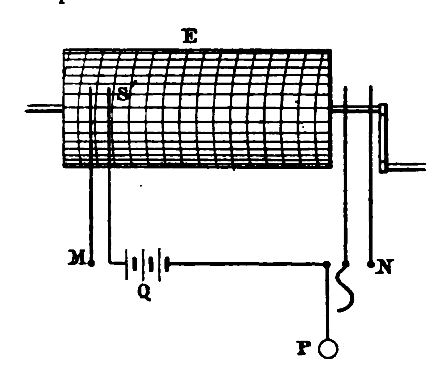


Fig. 332. — Dispositif de M. Janet pour mesurer la fréquence d'un courant alternatif.

Cette méthode, qui permet, malgré sa simplicité excessive, d'arriver à une grande précision dans les mesures effectuées,

s'applique à l'étude de toutes les questions relatives aux courants périodiques et principalement à la mesure de la fréquence, à celle des différences de phases et à la détermination de la forme d'un courant périodique quelconque en fonction du temps.

Supposons, par exemple, que nous ayons à mesurer la fréquence de la différence de potentiel périodique qui existe entre les points M et N. A côté du stylet M, nous en disposerons un second S′ (fig. 332) communiquant avec le pôle positif d'une pile R. Le pôle négatif de cette pile communique avec l'axe du cylindre par l'intermédiaire d'un pendule P battant la seconde et fermant le circuit à chacune de ses oscillations. Le style S′ marquera donc, toutes les secondes, une trace bleue sur le cylindre : il suffira de compter le nombre de traces inscrites par M entre deux traces inscrites par S′ pour avoir la fréquence cherchée.

Cette méthode est particulièrement avantageuse lorsqu'on veut étudier le courant d'un alternateur qu'on n'a pas à sa disposition, par exemple lorsque, en un point quelconque d'un réseau de distribution de courant alternatif, on désire connaître la fréquence ou la vitesse des machines génératrices.

BIBLIOGRAPHIE

Préparation électrolytique du chloroforme (*Revue générale des Sciences*, 15 juillet 1895, p. 597).

Préparation électrolytique du bromoforme (*Journal de l'Electrolyse*, 1er mars 1905, p. 3).

Fabrication de l'iodoforme par l'électrolyse de l'iodure de potassium en présence de l'acétone ou de l'alcool (*L'Electricien*, 28 janvier 1905, p. 56 et Œttel, *Exercices d'électrochimie*, p. 60).

Préparation électrolytique de l'amidon (*Journal de l'Électrolyse*, 1er juin 1905, p. 2).

Procédé pour la fabrication de la cellulose de bois à l'aide du chlore dégagé dans l'électrolyse des chlorures métalliques (*La Houille Blanche*, septembre 1903, p. 288).

Préparation électrochimique de la pâte de bois (*Journal de l'Electrolyse*, 1er juin 1905, p. 2).

Production de l'anthraquinone par oxydation électrolytique de l'anthracène (Fontane et Perkin, Communication présentée à la Faraday Society, le 9 mai 1904, *l'Eclairage électrique*, 26 novembre 1904, p. 351).

Transformation électrolytique de l'anthracène en anthraquinone (A. Bainville, *l'Electricien*, 28 janvier 1905, p. 56).

Production électrolytique de l'acide acétique (Plater-Syberg, *Electrochemical Industry* (New-York), 1904 et *l'Eclairage électrique*, 16 juillet 1904, p. XXXI).

Fabrication électrique de la levure (*La Nature*, 13 mars 1897, p. 238).

Le sucre électrolytique (Flamel, *la Nature*, 15 décembre 1900, p. 43).

L'épuration des jus sucrés par l'électricité (Emile Guarini, *la Revue Scientifique*, 6 février 1904, p. 166).

Recherches sur l'électrolyse des jus sucrés (Gin et Leleux, *Bulletin de la Société internationale des Electriciens*, t. 12 juin 1895, n° 119, p. 286).

Epuration des jus sucrés par l'électricité (L. Quivy, 1 broch. in-12, 64 pages, Dunod, édit., Paris, 1902).

Le synthèse électrolytique des sucres (D. Bellet, *la Nature*, 14 novembre 1903, p. 370).

Préparation électrolytique des résinates (*Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale*, mars 1906, p. 355).

Procédé Benjamin pour la préparation de l'éther éthylique (*L'Eclairage électrique*, 9 février 1901, p. LXXVIII).

Sur la préparation électrolytique des composés halogénés des acétones (A. Richard, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 25 novembre 1901, p. 878, t. 1331).

Epuration électrolytique de la glycérine (*L'Eclairage électrique*, 16 novembre 1901, p. XCI).

Synthèse de l'iodoforme par électrolyse (Winteler, *Zeitschrift für Elektrochemie* t. 7, 23 mai 1901, p. 635).

Sucre et urée par synthèse (*La Nature*, 29 octobre 1898, p. 343).

Sur l'électrolyse des oxacides. — Préparation de l'acide β. amiloxypropionique et de la diamyline ou butanediol 1.4 (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, *t.* 132, 4 février 1901, p. 259).

Rectification des alcools de mauvais goût par l'électricité (*La Nature*, 26 novembre 1881, p. 403 et 29 septembre 1883, p. 283).

L'électrochimie appliquée aux recherches et aux préparations de la chimie organique (C. Marie, *Revue générale des Sciences*, 30 août 1906, p. 746).

Raffinage du sucre par l'électricité (*La Nature*, 15 juin 1889, p. 461).

La réduction électrolytique des acides incomplets (C. Marie, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 136, 2 juin 1903, p. 1331).

Procédé électrolytique Lavollay et Bourgoin pour l'épuration électrolytique des liquides sucrés (*Le Mois scientifique et industriel*, avril 1900 et *l'Eclairage électrique*, 26 mai 1900, p. C.)

Fabrication de la vaniline par le procédé électrolytique Vigne (*L'Eclairage électrique*, 18 octobre, 1902, p. XLVII).

L'électrolyse des composés organiques (*La Revue scientifique*, 25 octobre 1902, p. 536).

Sur la résistance électrique des jus sucrés (Gin et Leleux, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 120, 29 avril 1895, p. 917).

Procédés électrolytiques Bœhringer et Sœhne pour la fabrication électrolytique de la camphidone et de la camphidine (*Le Moniteur scientifique*, t, 16, décembre 1901, p. 193 et *l'Eclairage électrique*, 24 janvier 1903, p. LVIII).

Sur l'électrolyse des acides gras (J. Hamonet, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 123, 27 juillet 1896, p. 252).

Procédé de la Société chimique des usines du Rhône pour la préparation de l'éosine (*L'Eclairage électrique*, 16 février 1901, p. XCII).

L'Electricité et les vins (Raz. de la Morinerie, *la Nature*, 16 novembre 1889, p. 394).

Procédé Salcher pour la teinture électrique des tissus (*L'Eclairage électrique*, 6 février 1901, p. XCIII).

Actions chimiques exercées par l'effluve électrique sur les composés organiques. Systèmes gazeux. Carbures d'hydrogène et azote (M. Berthelot, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 126, 14 février 1898, p. 567).

Actions chimiques de l'effluve électrique. Oxyde de carbone et azote. Systèmes gazeux (M. Berthelot, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 126, 28 février 1898, p. 609).

Actions chimiques de l'effluve électrique. Alcools et dérivés éthérés, en présence de l'azote (M. Berthelot, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 126. 28 février 1898, p. 616).

Effets de l'électricité sur les vins (*La Nature*, 22 avril 1882, p. 334).

Procédé Bayer pour la préparation de bleus dérivés de l'anthraquinone (*L'Eclairage électrique*, 16 février 1901, p. XCII).

Procédé Darmstaedter pour l'oxydation des substances organiques par l'acide chromique en bain électrolytique (*L'Eclairage électrique*, 16 février 1901, p. XCII).

Fabrication électrolytique de l'iodoforme (*L'Eclairage électrique*, 15 juin 1901, p. CXLII et *Zeitschrift für Elektrochemie*, 2 août 1900, p. 320).

Osmose électrolytique dans l'alcool méthylique (A. Baudouin, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 138, 9 mai 1904, p. 1165).

Procédé Baudry et Charitonenko pour la défécation électrolytique des jus sucrés (*L'Eclairage électrique*, 15 février 1902, p. XCVIII).

Procédé Löb pour la préparation électrolytique des benzidines (*L'Eclairage électrique*, 12 avril 1902, p. XXIII).

Procédé Weiller Ter Meer pour la préparation électrolytique des benzidines (*L'Éclairage électrique*, 12 avril 1902, p. XXIII).

Sur la conductibilité électrolytique de l'acide trichloracétique (Rivals, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 125, 18 octobre 1897, p. 574).

La teinture électrique des peaux (*La Revue scientifique*, 5 décembre 1896, p. 735).

L'électrolyse des sels métalliques séjournant dans les tissus (A. Poëy, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 135, 17 novembre 1902, p. 874).

La préparation de la vanilline par électrolyse (*L'Eclairage électrique*, 18 juin 1898, p. 522).

Action de l'effluve sur le cyanogène (H. Gaudechon, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 143, 9 juillet 1905, p. 117).

Extraction électrolytique de l'huile d'olive, par le procédé Kuess (*L'Eclairage électrique*, 16 février 1901, p. XCIV).

Procédé Schallmeyer pour l'épuration des jus sucrés par l'électrodialyse combinée avec l'ozone (*L'Eclairage électrique*, 3 mai 1902, p. LVI).

Procédé H. Palm pour l'épuration électrolytique des jus sucrés (*L'Eclairage électrique*, 3 mai 1902, p. LVII).

Fabrication électrolytique de l'amidon de riz (H. de la Coux, *l'Ozone*, Paris, Dunod, édit., 1904).

Procédé Bœhringer et Sœhne pour la préparation électrolytique d'amines au moyen des dérivés azoïques (*L'Eclairage électrique*, 15 février 1902, p. XCIX).

Application du courant électrique à l'impression (*L'Electricien*, 7 mai 1904, p. 303).

Tannage électrique système Burton (*L'Eclairage électrique*, 19 novembre 1898, p. 340).

Tannage électrique (*La Nature*, 9 août 1890, p. 158, 7 mai 1891, p. 218 et 21 mars 1896, p. 254).

La stérilisation électrique du lait (*L'électricien*, 24 septembre 1904, p. 204).

L'imprégnation des bois par l'électricité (*Journal de l'Electrolyse*, 15 septembre 1900, p. 20).

La minéralisation artificielle des traverses et des madriers en bois à l'aide du courant électrique (*L'Electricien*, 7 avril 1906, p. 209).

Dessiccation électrolytique du bois (*La Revue scientifique*, 3 juin 1899, p. 699).

Expériences d'électroculture aux Etats-Unis (*La Revue scientifique*, 17 avril 1897, p. 506).

Les applications de l'électricité à la culture (*L'Electricien*, 22 avril 1905, p. 248 et *la Revue scientifique*, 9 janvier 1897, p. 57).

L'Electroculture (C. Crépeaux, *la Revue scientifique*, 29 avril 1893, p. 524).

Expériences d'électroculture (*La Nature*, 11 mars 1893, p. 238 et *la Revue Scientifique*, 9 mars 1895, p. 315 et 16 juin 1900, p. 764).

La crise agricole et l'électricité ; l'état actuel de l'électroculture (E. Guarini, *la Revue scientifique*, 4 juillet 1903, p. 15 et 22 août 1903, p. 233).

Sur une méthode d'inscription électrochimique des courants alternatifs (Paul Janet, *Bulletin de la Société internationale des Electriciens*, t. 12, janvier 1895, n° 114, p. 6).

Sur une méthode électrochimique d'observation des courants alternatifs (Paul Janet, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 118, 16 avril 1894, p. 862).

Détermination de la forme des courants périodiques en fonction du temps, au moyen de la méthode d'inscription électrochimique (P. Janet, *Compte rendus de l'Académie des Sciences*, t. 119, 2 juillet 1894, p. 58).

Remarques sur la méthode électrochimique d'inscription des courants alternatifs (A. Blondel, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t, 119, 13 août 1894, p. 399).

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

CHAPITRE PREMIER

PHÉNOMÈNES ÉLECTROCHIMIQUES. DES MEILLEURES CONDITIONS DE FABRICATION INDUSTRIELLE DES SUBSTANCES CHIMIQUES PAR ÉLECTROLYSE

CHAPITRE II

PRÉPARATION ÉLECTROCHIMIQUE INDUSTRIELLE DES MÉTALLOIDES ET DE LEURS COMPOSÉS

CHAPITRE III

FABRICATION ÉLECTROLYTIQUE DU CHLORE, DES ALCALIS ET DES COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CHLORE

CHAPITRE IV

L'OZONE ET SES APPLICATIONS INDUSTRIELLES

CHAPITRE V

FABRICATION ÉLECTROCHIMIQUE DE L'ACIDE NITRIQUE

CHAPITRE VI

EXTRACTION ÉLECTROCHIMIQUE DES MÉTAUX ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

CHAPITRE VII

EXTRACTION DES MÉTAUX USUELS PAR ÉLECTROLYSE

CHAPITRE VIII

LE CUIVRE ET LE NICKEL ÉLECTROLYTIQUES

CHAPITRE IX

EXTRACTION ÉLECTROCHIMIQUE DES MÉTAUX RARES OU DESTINÉS A DES USAGES SPÉCIAUX

CHAPITRE X

PRÉPARATION ÉLECTROCHIMIQUE DES COMPOSÉS ORGANIQUES

INDEX ALPHABÉTIQUE[1]

[1] Les noms en *caractères gras* se rapportent aux inventeurs et les noms entre parenthèses, qui les suivent, à la découverte pour laquelle ils se sont signalés.

C

D

E

F

ÉVREUX, IMPRIMERIE CH. HÉRISSEY ET FILS

CATALOGUE D'OUVRAGES

SUR

LA MÉTALLURGIE. — LA CHIMIE

ET LES INDUSTRIES CHIMIQUES

ÉDITÉS PAR

La Librairie Polytechnique CH. BÉRANGER

Successeur de BAUDRY et Cie

15, RUE DES SAINTS-PÈRES, A PARIS

21, RUE DE LA RÉGENCE, A LIÈGE

Le catalogue complet est envoyé franco sur demande.

MÉTALLURGIE

Métallurgie générale.

Traité théorique et pratique de Métallurgie générale par L. Babu, ingénieur en chef des mines, professeur à l'École nationale supérieure des mines.

Tome I. Éléments et produits des opérations métallurgiques. Minerais, capital, travail, énergie, énergie électrique, énergie chimique, énergie mécanique, énergie thermique, combustion, production, utilisation et récupération de la chaleur, métaux et alliages, laitiers et scories. 1 volume grand in-8° avec 148 figures dans le texte. Relié. 25 fr.

Métallurgie générale.

Traité de métallurgie générale. Exposé des principes généraux. Opérations que nécessite le traitement des minerais et des produits métallurgiques en vue de la séparation des métaux qu'ils renferment. Traitement des corps métallifères. Appareils usités pour l'extraction des différents métaux par la voie sèche, la voie humide ou la voie électrométallurgique. Corps à l'aide desquels on produit la séparation des métaux des minerais ou des autres substances métallifères ; etc. Par C. Schnabel, conseiller supérieur des mines à Berlin, ancien professeur à l'Académie des mines de Clausthal (Harz), traduit d'après la deuxième édition allemande par le Dr L. Gautier. 1 fort volume grand in-8° contenant 768 figures dans le texte. Relié . . . . 30 fr

Métallurgie du fer.

Manuel théorique et pratique de la métallurgie du fer, par A. Ledebur, professeur de métallurgie à l'école des mines de Freiberg (Saxe), traduit de l'allemand par Barbary de Langlade, ancien élève de l'École polytechnique, ingénieur civil des mines, maître de forges ; revu et annoté par F. Valton, ingénieur civil des mines, ancien chef de service des hauts fourneaux et aciéries de Terre-Noire. 2e édition française, entièrement refondue d'après les troisième et quatrième éditions allemandes. 2 volumes grand in-8°, avec 404 figures dans le texte, reliés . . . . 50 fr.

Métallurgie de l'acier.

La métallurgie de l'acier. Classification et constitution de l'acier. Carbone et fer. Preuves de l'existence des deux modes de combinaisons du carbone et du fer. Effets du carbone sur les propriétés physiques et mécaniques du fer. Trempe, température et recuit. Théorie de la trempe et du recuit. Fer et silicium. Fer et manganèse. Fer et soufre. Fer et phosphore. Influence du phosphore sur les propriétés physiques du fer. Chrome, tungstène, cuivre. Métaux ne se présentant que très rarement dans le fer. Fer et oxygène. Fer et azote. Fer et hydrogène. Fer et oxyde de carbone. Absorption des gaz par le fer et leur développement.

Des moyens d'éviter les soufflures et la cavité centrale. De la structure et de tout ce qui s'y rapporte. Etude microscopique des sections polies. Cassure. Changements de cristallisation, etc. Travail à froid, travail à chaud, soudure. Tréfilerie. Laminage et étirage à froid. Poinçonnage et cisaillage. Procédés directs. Affinage au bas-foyer. Procédé au creuset. Chimie du procédé au creuset. Appareils relatifs aux procédés Bessemer. Aciers spéciaux. Enduits préservatifs de la rouille. Trempe au plomb, par HENRY MARION HOWE, professeur à Boston (Etats-Unis) traduit par OCTAVE HOCK, ingénieur aux usines à tubes de la Société d'Escaut et Meuse, à Anzin, ancien chef de service des Aciéries d'Isbergues. 1 volume in-4°, avec de nombreuses figures dans le texte, relié. . . . . 75 fr.

Métallurgie : Cuivre, plomb, argent et or.

Traité théorique et pratique de métallurgie ; Cuivre, plomb, argent et or, CUIVRE. Propriétés, minerais, extraction, purification, voie sèche, voie humide, voie électrométallurgique. PLOMB : propriétés, minerais, *extraction du plomb :* 1° des minerais ; 2° de la galène ; 3° du sulfate de plomb ; 4° des produits métallurgiques plombifères. Raffinage du plomb. ARGENT. Propriétés, minerais, extraction par voie sèche ou ignée, préparation du plomb d'œuvre, enrichissement de l'argent dans le plomb d'œuvre, traitement du plomb d'œuvre pour argent ou coupellation, voie sèche et voie humide réunies, voie électrométallurgique, extraction par dissolution et précipitation. OR. Propriétés, minerais, *extraction :* 1° par préparation mécanique ; 2° par voie sèche ; 3° par voies sèche et humide réunies ; 4° par transformation en un alliage or mercure ; 5° par dissolution aqueuse ; 6° par voie électrométallurgique. Séparation de l'or des alliages. *Affinage.* Voie sèche, voie humide, voie électrométallurgique, par C. SCHNABEL, professeur de métallurgie et de chimie technologique à l'Académie des mines de Clausthal (Harz), traduit de l'allemand par le Dr L. GAUTIER. 1 volume grand in-8 avec 586 figures dans le texte relié. 40 fr.

Métallurgie : Zinc, mercure, étain, etc.

Traité théorique et pratique de métallurgie : zinc, cadmium, mercure, bismuth, étain, antimoine, arsenic, nickel, cobalt, platine, aluminium, par C. SCHNABEL, professeur de métallurgie et de chimie technologique à l'Académie des mines de Clausthal (Harz), traduit de l'allemand par le Dr L. GAUTIER. 1 volume grand in-8°, avec 373 figures dans le texte, relié. . . . . 30 fr.

Métallurgie du zinc, du plomb et de l'argent.

Les usines à zinc, plomb et argent de la Belgique. Etude sur les conditions de salubrité intérieure, par AD. FIRKET, inspecteur général des mines. 1 volume in-8° avec figures . . . . 4 fr.

Métallurgie.

Album du cours de métallurgie professé à l'Ecole centrale des Arts et Manufactures, par JORDAN, ingénieur d'usines métallurgiques, professeur à l'Ecole centrale. 1 atlas de 140 planches in-folio, cotées et à l'échelle, et 1 volume grand in-8° 80 fr.

Métallurgie.

Traité complet de métallurgie, comprenant l'art d'extraire les métaux de leurs minerais et de les adapter aux divers usages de l'industrie, par PERCY, professeur à l'Ecole des mines de Londres. Traduit avec l'autorisation et sous les auspices de l'auteur, avec introduction, notes et appendices, par A.-E. PETITGAND et A. RONNA, ingénieurs. 5 volumes grand in-8°, avec de nombreuses gravures . . . . . . 75 fr.

On vend séparément :

Tome I. Notions générales. Combustibles. . . . . 18 fr.
— II. Propriétés physiques et chimiques du fer. . . . . 18 fr.
— III. Métallurgie de la Fonte. — Hauts fourneaux . . . . 18 fr.
— IV. Métallurgie du fer . . . . 18 fr.
— V. Métallurgie du cuivre et du zinc . . . . 18 fr.

Métallurgie.

Traité théorique et pratique de la métallurgie du fer, comprenant la fabrication de la fonte, du fer, de l'acier et du fer-blanc, à l'usage des savants, des ingénieurs et des Ecoles spéciales, par C.-E. JULLIEN, ancien ingénieur du Creusot, de l'usine de Montataire et des aciéries de Pétin, Gaudet et Cie. 1 volume et 1 atlas in-4°, de 52 planches doubles . . . . 36 fr.

Métallurgie.

Cours de métallurgie professé à l'Ecole des mines de Saint-Etienne, par URBAIN LE VERRIER, ingénieur des mines.

1re *partie*. Métallurgie des métaux autres que le fer, comprenant la métallurgie du plomb, du cuivre, du zinc, de l'étain, de l'antimoine et du bismuth, du nickel et cobalt, du mercure, de l'argent, de l'or et du platine. 1 volume in-4°, avec 43 planches . . . . 18 fr.

2e *partie*. Métallurgie générale. *Epuisée*.

3e *partie*. Métallurgie de la fonte. 1 volume in-4°, avec 17 planches . . . 18 fr.

Métallurgie.

Etat actuel de la métallurgie du fer dans le pays de Siegen (Prusse), notamment de la fabrication des fontes aciéreuses, par JORDAN. 1 volume in-8°, avec planches. 5 fr.

Métallographie.

Métallographie. Introduction à l'étude de la structure des métaux, principalement à l'aide du microscope. Polissage et attaque, le microscope, structure du fer. Fonte et gueuse, fer, acier, cuivre, bronze, laiton, maillechort, or, argent, alliages divers, par A. H. HIORNS, directeur de l'école de métallurgie de Birmingham and midland institute. Traduit et augmenté par L. BAZIN, ingénieur-chimiste diplômé. Avec une préface de A. Wencelius, chef de laboratoire des établissements de Neuves-Maisons. 1 volume in-8° contenant 96 figures dans le texte. Relié . . . . 9 fr.

La crise industrielle russe.

Contribution à l'étude de la crise industrielle du Donetz. Géologie de Krivoï-Rog et de Kertsch, production sidérurgique de la Russie méridionale, par J. CORDEWEENER, ingénieur. 1 volume grand in-8°, contenant 19 planches hors texte et 4 cartes. Relié . . . . 10 fr.

Crise industrielle du plomb.

La crise de l'industrie française du plomb, par G. HYVERT, ingénieur et minéralogiste. 1 volume in-4° . . . . 5 fr.

Électro-Métallurgie.

Traité d'électrométallurgie, Magnésium, lithium, glucinium, sodium, potassium, calcium, aluminium, cerium, lanthane, didyme, cuivre, argent, or, zinc, cadmium, mercure, étain, plomb, bismuth, antimoine, chrome, manganèse, fer, nickel, cobalt, platine, etc., par W. BORCHERS, professeur à l'Ecole de métallurgie de Duisburg, traduit d'après la deuxième édition allemande, par le Dr L. GAUTIER. 1 volume grand in-8°, avec 198 figures dans le texte. Relié . . . . 25 fr.

Électro-Métallurgie.

Traité théorique et pratique d'électro-métallurgie. Galvanoplastie, analyses électrolytiques, électro-métallurgie par voie humide, méthodes électrolytiques, calcul des conducteurs, chauffage électrique, l'arc voltaïque et charbons électriques, travail électrique des métaux, les fours électriques; électro-métallurgie par voie sèche, méthodes électrolytiques et électro-thermiques, électro-thermie, par ADOLPHE MINET, officier de l'instruction publique, fondateur de l'usine d'aluminium de *Saint-Michel-de-Maurienne*, directeur du journal *l'Electro-Chimie*. 1 volume grand in-8°, contenant 205 figures dans le texte. Relié . . . . 20 fr.

Électro-Chimie.

Traité théorique et pratique d'électro-chimie. Constantes chimiques, mécaniques et électriques. Systèmes électrolytiques. Lois générales de l'électrolyse. Théorie de l'électrolyse. Traitement électrolytique des composés chimiques. Electrolyse appliquée à la chimie organique. Réaction chimique de l'étincelle et de l'effluve électriques, par ADOLPHE MINET, directeur du journal *l'Electro-Chimie*. 1 volume in-8°. contenant 206 figures dans le texte. Relié . . . . 18 fr.

Exercices d'électro-chimie.

Exercices d'électrochimie, par FÉLIX ŒTTEL, traduits de l'allemand par G. DUCHESNE et précédés d'une préface de JEAN KRUTWIG, professeur à l'Université de Liège. 1 brochure grand in-8°, avec figures dans le texte. . . . . 2 fr. 50

Galvanisation à froid.

La galvanisation à froid ou zingage électro-chimique, par L. QUIVY, chimiste électricien. 1 brochure grand in-8°, avec figures dans le texte. . . . . . . 2 fr. 50

Galvanisation du fer.

N. B. Les études suivantes ont paru dans le *Portefeuille des Machines* et se vendent, avec la livraison qui les renferme, au prix de 2 fr. la livraison.

Galvanisation à froid, système Cowper-Coles. Livr. de septembre 1894. 2 fr.
La galvanisation électrique ou zingage galvanique. Livraisons de juillet et août 1898 . . . . 4 fr.

Voie humide. Cuivre, argent et or.

Extraction de cuivre, de l'argent et de l'or par la voie humide, par Ch. Defrance, ingénieur civil. 1 volume in-8°, avec 22 figures dans le texte. Relié. . . . 7 fr. 50

Docimasie.

Docimasie. Traité d'analyse des substances minérales, par Rivot, ingénieur en chef des mines, professeur de docimasie à l'École des mines de Paris. 2e édition. 5 volumes grand in-8° . . . . 50 fr.

Guide du chimiste métallurgiste et de l'essayeur.

Guide pratique du chimiste métallurgiste et de l'essayeur. Prélèvement et préparation des échantillons, opérations chimiques du laboratoire d'analyses métallurgiques, analyse et essai des combustibles, analyse des gaz, analyse et essai des matériaux réfractaires, analyse des eaux industrielles, analyse des minerais et des métaux, alliages, données numériques, par L. Campredon, chimiste-métallurgiste, essayeur de commerce et directeur du Laboratoire d'analyses métallurgiques et industrielles de Saint-Nazaire, précédé d'une préface de M. P. Mahler, ingénieur civil des mines. Ouvrage honoré d'un prix de la Société d'Encouragement pour l'industrie nationale. 1 volume grand in-8°, avec de nombreuses figures dans le texte. Relié . . . . 30 fr.

Étude des combustibles.

Étude sur les combustibles ; solides, liquides et gazeux. Mesure de leur pouvoir calorifique, par P. Mahler, ingénieur civil des mines. 1 volume in-8° avec figures dans le texte et 2 planches. . . . . 5 fr.

Essai des combustibles.

Manuel pour l'essai des combustibles et le contrôle des appareils de chauffage. — Mesure des températures. — Analyse et détermination du pouvoir calorifique des combustibles. — Analyse des gaz des foyers. — Combustibles solides, liquides et gazeux. — Gazogènes et appareils de chauffage. — Contrôle des foyers des chaudières à vapeur fixes et des locomotives, des fours métallurgiques et industriels, des cheminées, des poêles et des calorifères, par le Dr F. Fischer, professeur à l'Université de Gœttingue, traduit d'après la quatrième édition allemande, par le Dr L. Gautier. 1 volume in-12, avec 54 figures dans le texte. Relié. . . . . . 6 fr.

Essais des combustibles.

Analyse chimique et essais des combustibles par L. Campredon, chimiste métallurgiste, 2e édition revue et augmentée. 1 brochure in-8° . . . . 2 fr.

Analyse des laboratoires d'aciéries Thomas.

Méthodes d'analyses des laboratoires d'aciéries Thomas. Echantillonnage. Préparation. Dosages. Calculs à l'usage du personnel des chimistes et des manipulateurs, par Albert Wencelius, chef de laboratoire aux établissements de Neuves-Maisons. 1 volume in-18, contenant 19 figures dans le texte. Relié . . . . 4 fr.

Dosage du soufre.

Dosage du soufre dans les produits de la sidérurgie, par L. Campredon, chimiste métallurgiste. 1 volume grand in-8°. . . . . 7 fr. 50

Essais au chalumeau.

Instructions pratiques concernant la conduite des essais qualitatifs et quantitatifs au chalumeau, à l'usage des prospecteurs, mineurs, essayeurs, etc., par E.-L. Fletcher, traduites et interprétées avec l'autorisation de l'auteur, par E. Morineau, ingénieur civil des mines. 1 volume in-12, format de poche. Relié . . . . 6 fr

Essais de minerais de fer.

Des fraudes dans les essais contradictoires de minerais de fer, par J. Thovot. Une brochure in-8° . . . . 1 fr.

Alliages de cuivre et de zinc.

Recherches sur les alliages de cuivre et de zinc, par Georges Charpy, ancien

élève de l'Ecole polytechnique, docteur ès sciences, avec 11 figures dans le texte, 4 planches en phototypie et de nombreux tableaux. Ce mémoire a paru dans la livraison de février 1896 du *Bulletin de la Société d'Encouragement*. Prix de la livraison . . . . 5 fr.

Préparation des minerais.

Traité pratique de la préparation des minerais, manuel à l'usage des praticiens et des ingénieurs des mines, par C. Linkenbach, ingénieur des usines à plomb argentifère d'Ems, traduit de l'allemand par H. Coutrot, ingénieur des mines. 1 volume grand in-8° avec 24 planches. Relié. 30 fr.

Grillage des minerais.

Traité théorique des procédés métallurgiques de grillage, par Plattner (traduit de l'allemand), annoté et augmenté, par Alphonse Fétis. 1 volume in-8°, avec planches 12 fr.

Laminage du fer et de l'acier.

Traité théorique et pratique du laminage du fer et de l'acier, par Léon Geuze, ingénieur principal à la Société anonyme des forges et aciéries du Nord et de l'Est, à Valenciennes. 1 volume grand in-8° et 1 atlas de 81 planches. Relié. . . . 25 fr.

Trempe de l'acier.

L'acier à outils, manuel traitant de l'acier à outils en général, de la façon de le traiter au cours des opérations de forgeage, du recuit, de la trempe et des appareils employés a cet effet, à l'usage des métallurgistes, fabricants et chefs d'atelier, par Otto Thallner, ingénieur en chef, chef de la fabrication aux aciéries à outils de Bismarkhutte, traduit de l'allemand par Rosambert, ingénieur des arts et manufactures, ancien ingénieur des aciéries Martin et au creuset de Resicza, chef de service aux aciéries de France. 1 volume in-8°. Relié. . . . . 8 fr.

Trempe de l'acier.

Théorie et pratique de la trempe de l'acier. Définition, classification, propriétés physiques et chimiques, dénomination des aciers, essais des aciers, trempe de l'acier, causes d'insuccès de la trempe, amélioration de l'acier altéré par le feu, soudage de l'acier, amélioration des pièces d'acier destinées aux machines et aux constructions, par Fridolin Reiser, directeur de l'aciérie de Kapfenberg, 2e édition, traduit de l'allemand, par Barbary de Langlade, ancien élève de l'Ecole polytechnique, ingénieur civil des mines, maître de forges. 1 volume in-8°. Relié. . . . . 7 fr. 50

Convertisseurs.

Les convertisseurs pour cuivre, par P. Jannettaz, ingénieur. Répétiteur à l'Ecole centrale. 1 brochure grand in-8°, contenant 23 figures dans le texte et 1 planche (*Extrait des Mémoires et Comptes Rendus de la Société des Ingénieurs civils*). 3 fr.

Fabrication des poutrelles ou fers I.

Sur les conditions techniques et économiques actuelles de la fabrication des poutrelles ou fers I en Belgique : le minerai et le charbon étant pris comme points de départ, par H. Wolters. 1 volume in-8°, avec 2 planches . . . . 6 fr.

Hauts fourneaux.

Construction et conduite des hauts fourneaux et fabrication des diverses fontes, par A. de Vathaire, ancien directeur des hauts fourneaux de Bessèges, Saint-Louis, Marnaval, Forges de Champagne et Balaruc. 1 volume grand in-8° et 1 atlas in-4° de 16 planches. . . . . 18 fr.

Utilisation des gaz des hauts fourneaux.

De l'utilisation directe des gaz des hauts fourneaux pour la production de la force motrice, par H. Hubert, ingénieur en chef des mines, chargé de cours à l'Université de Liège (*Extrait du Congrès international des mines et de la métallurgie, tenu à Paris en 1900*). 1 brochure grand in-8° . . . . 2 fr. 50

Pyromètre.

Pyromètre actinométrique, par Latarche. 1 brochure grand in-8°. . . . . . 1 fr

Manuel du fondeur.

Manuel du fondeur-mouleur en fer. Etudes : 1° sur les fontes de moulage; analyses et mélanges; 2° l'installation et le matériel complet d'une fonderie de moyenne

importance, pour moulage en pièces mécaniques; 3° le moulage en terre; 4° le moulage au trousseau en sable: 5° le moulage en fonte trempée, par E. MOLERAT, chef fondeur-mouleur. 1 volume grand in-8°, avec 69 planches. . . . . 15 fr.

L'Art du mouleur.

L'art du mouleur. Manuel pratique. Moulage des pièces dans le sable humide, confection des divers types de moules, disposition des coulées, canaux de dégagement des gaz, fabrication des petits noyaux. Moulage en sable séché. Moulage en terre et noyaux. Vocabulaire technique des termes employés chez les mouleurs, par A. TISSON, ancien chef d'atelier de fonderie, ancien élève des Ecoles nationales d'arts et métiers. 1 volume grand in-8°, avec 286 figures dans le texte. Relié . . . . 20 fr.

L'acier dans les constructions.

De l'emploi de l'acier dans les constructions navales, civiles et mécaniques, par PÉRISSÉ. 1 volume grand in-8° . . . . 3 fr.

L'acier et ses applications.

L'acier dans ses principales applications, procédés de fabrication *Bessemer*, *Thomas*, *Martin-Siemens*. Petits convertisseurs, *Robert*, *Cambier*, *Tropenas*, par J. MALENGRAU. 1 volume in-8°, avec 2 planches. . . . . 5 fr.

Cylindres de laminoirs.

Fabrication des cylindres de laminoir, par DENY. 1 volume in-8°, avec 3 planches. 5 fr.

Métallurgie de l'aluminium.

Note sur la métallurgie de l'aluminium et sur ses applications, par U. LE VERRIER, ingénieur en chef des mines, professeur au Conservatoire des Arts et Métiers, 1 brochure grand in-8° . . . . 2 fr. 50

Aluminium et nickel.

L'aluminium et le nickel. Conférence faite devant l'Association française pour l'avancement des sciences, par Jules GARNIER. 1 brochure in-8°. . . . 2 fr. 50

Usine Krupp.

L'usine Krupp, notice par FRIEDRICH C. G. MULLER, 1 volume in-4°, avec de nombreuses illustrations de Félix Schmidt et Anders Montan. Relié. . . . . . . 25 fr.

CHIMIE ET INDUSTRIES CHIMIQUES

Histoire de la chimie.

Histoire de la chimie. I. Histoire des grandes lois chimiques. — II. Histoire des métalloïdes et de leurs principaux composés. — III. Histoire des métaux et de leurs principaux composés. — IV. Histoire de la chimie organique, par R. JAGNAUX. 2 volumes grand in-8°, contenant plus de 1 500 pages. . . . . 32 fr.

Aide-mémoire du chimiste.

Aide-mémoire du chimiste. Chimie inorganique, chimie organique, documents chimiques, documents physiques, documents minéralogiques, etc., etc., par R. JAGNAUX. 1 beau volume, contenant environ 1 000 pages, avec figures dans le texte, solidement relié en maroquin. . . . . 15 fr.

Vade-Mecum du fabricant de produits chimiques.

Vade-mecum du fabricant de produits chimiques, par le Dr G. LUNGE, professeur de chimie industrielle à l'École Polytechnique fédérale de Zurich, traduit de l'allemand sur la 2e édition par V. HASSREIDTER et PROST, chimistes-industriels. 1 volume in-12, avec figures dans le texte, relié . . . . 7 fr. 50

Traité de chimie.

Traité de chimie avec la notation atomique, à l'usage des élèves de l'enseignement primaire supérieur, de l'enseignement secondaire moderne et classique, des candidats aux écoles du gouvernement et aux élèves de ces écoles, par LOUIS SERRES, ancien

élève de l'Ecole Polytechnique, professeur de chimie à l'Ecole municipale supérieure Jean-Baptiste-Say. 1 volume in-8°, avec figures dans le texte . . . . . . 10 fr.

On vend séparément :

Première partie : Métalloïdes . . . . 3 fr. 50
Deuxième partie : Métaux . . . . 3 fr. 50
Troisième partie : Chimie organique . . . . 3 fr. 50

Cours de chimie.

Cours de chimie à l'usage des candidats aux Ecoles nationales des Arts et Métiers, par Louis Serres, ancien élève de l'Ecole polytechnique, professeur de chimie à l'Ecole municipale Jean-Baptiste-Say. 1 volume petit in-8°, contenant 123 figures dans le texte, cartonné . . . . 2 fr. 50

Cours de physique.

Cours de physique à l'usage des candidats aux Ecoles nationales des Arts et Métiers, par Louis Serres, ancien élève de l'Ecole polytechnique, professeur à l'Ecole municipale Jean-Baptiste-Say. 1 volume petit in-8°, contenant 281 figures dans le texte, cartonné . . . . 3 fr.

Chimie appliquée à l'industrie.

Traité de chimie appliquée à l'industrie, par Adolphe Renard, docteur ès sciences, professeur de chimie appliquée à l'Ecole supérieure des sciences de Rouen. 1 volume grand in-8°, avec 225 figures dans le texte . . . . 20 fr.

Chimie médicale et pharmaceutique.

Traité de chimie minérale, médicale et pharmaceutique, par le Dr R. Huguet, professeur de chimie et de toxicologie à l'Ecole de médecine et de pharmacie de Clermont-Ferrand, pharmacien en chef des hospices, inspecteur des pharmacies, ex-interne lauréat des hôpitaux de Paris, 2e édition. 1 volume grand in-8°, de plus de 1 000 pages, avec 427 figures dans le texte . . . . 15 fr

Cours élémentaire de chimie.

Cours élémentaire de chimie, professé à la Faculté des sciences de Paris, pour les candidats au Certificat d'études physiques, chimiques et naturelles (P. C. N.), par A. Joannis. 1 volume in-8°, avec figures dans le texte, relié . . . . 10 fr.

On vend séparément :

Première partie : Généralités, mécanique chimique, métalloïdes . . . . . . 3 fr. 50
Deuxième partie : Métaux . . . . 1 fr. 50
Troisième partie : Chimie organique . . . . 3 fr. 50
Quatrième partie : Chimie analytique . . . . 1 fr. 50

Chimie organique.

Traité élémentaire de chimie organique, par A. Bernthsen, directeur scientifique de la société *Badische anilin und soda fabrick*, ancien professeur à l'Université de Heidelberg, traduit sur la 6e édition allemande par M. Choffel (introduction et série aromatique) et E. Suais (série grasse), chimistes au laboratoire de recherches de l'usine Poirrier. 1 volume in-8°. Relié . . . . 15 fr.

Lois générales de la Chimie.

Lois générales de la Chimie. Lois chimiques des masses, lois chimiques de l'énergie. lois chimiques relatives aux réactions réversibles, résistances passives dans les transformations chimiques et procédés pour les surmonter; introduction du cours de chimie générale professé à l'Ecole nationale des mines, par G. Chesneau, ingénieur en chef des mines. 1 volume grand in-8°, avec figures dans le texte . . . . 7 fr. 50

Analyse chimique.

Traité d'analyse chimique des substances commerciales, minérales et organiques. Analyse qualitative, analyse quantitative. Métalloïdes, métaux, substances organiques, matières tannantes, terres arables, engrais, substances alimentaires, boissons fermentées, matières colorantes naturelles, matières diverses, par R. Jagnaux, 2e édition. 1 volume grand in-8°, avec figures dans le texte. Relié . . . . 20 fr.

Analyse chimique.

Tableaux d'analyse chimique minérale, d'après Frésénius, par C. Desmazures. 11 tableaux figuratifs renfermés dans un carton . . . . 20 fr.

Analyse chimique minérale.

Manuel d'analyse chimique appliquée à l'essai des combustibles, minerais, métaux, alliages, sels et autres produits industriels minéraux, par Eug. Prost, docteur en sciences, chargé de cours à l'Université de Liège. 1 volume in-8°, avec 45 figures dans le texte. Relié . . . . 12 fr. 50

Le Radium.

Le radium, sa préparation, ses propriétés. Historique. Mesure de l'intensité du rayonnement des substances radioactives. Sels de radium, extraction, caractères, rayonnement, effets produits par le rayonnement. La radioactivité induite et l'émanation du radium. Propriétés de l'émanation du radium. Nature des phénomènes produits par les sels de radium, par J. Danne, préparateur particulier de M. Curie, avec une préface de M. Ch. Lauth, directeur de l'École de physique et de chimie industrielles de Paris. 1 volume in-8° avec 35 figures dans le texte. Relié . . 4 fr.

Industrie des cyanures.

L'industrie des cyanures, étude théorique et industrielle. Généralités. Étude physique et chimique du cyanogène et de ses dérivés. Caractères analytiques. Données thermochimiques sur les composés cyanés. Étude commerciale et industrielle. Fabrication des cyanures, des ferrocyanures, des ferricyanures, des sulfocyanures, du bleu de Prusse. Application des composés cyanés. Renseignements physiques ou chimiques sur les composés cyanés, par R. Robine, ingénieur chimiste diplômé de l'École de physique et de chimie de Paris, et M. Lenglen, ingénieur chimiste, lauréat du Conservatoire national des Arts et Métiers. 1 volume grand in-8° avec figures dans le texte. 15 fr.

Manipulations chimiques.

Manipulations chimiques qualitatives et quantitatives préparatoires à l'étude systématique de l'analyse, par L.-L. de Koninck, ingénieur honoraire des mines, professeur à l'Université de Liège. 1 volume in-12, avec figures dans le texte. . . 2 fr. 50

Dictionnaire d'analyse.

Dictionnaire d'analyse des substances organiques, industrielles et commerciales, par Adolphe Renard, docteur ès sciences, professeur de chimie à l'École supérieure des sciences de Rouen. 1 volume in-8°, avec figures dans le texte, relié. . . . 10 fr.

Traitement bactérien des eaux d'égout.

Le traitement bactérien des eaux d'égout, par G. Thudichum, traduit de l'anglais par F. Launay, ingénieur en chef des ponts et chaussées, à l'usage des conseillers municipaux et des ingénieurs municipaux. 1 volume in-8°. . . . . 2 fr. 50

Épuration des eaux résiduaires.

L'épuration biologique artificielle des eaux résiduaires, par M. le professeur Dunbar, traduit par A. Mahiels, ingénieur civil. 1 brochure in-18. . . . . 2 fr. 50

Analyse de l'eau.

Guide pratique pour l'analyse de l'eau. Analyse chimique, micrographique et bactériologique, par le Dr W. Ohlmüller, professeur d'hygiène à l'Université de Berlin, traduit d'après la 2e édition allemande, par le Dr L. Gautier. 1 volume in-8°, avec 77 figures dans le texte et une planche. Relié . . . . 10 fr.

Méthodes de travail pour le laboratoire.

Méthodes de travail pour les laboratoires de chimie organique, par le Dr Lassar Cohn, professeur de chimie à l'Université de Kœnigsberg, traduit de l'allemand par E. Ackermann, ingénieur civil des mines. 1 volume in-12, avec figures dans le texte. Relié . . . . 7 fr. 50

Industries du zinc et de l'acide sulfurique.

Manuel de chimie analytique appliquée aux industries du zinc et de l'acide sulfurique, par Eug. Prost, chef des travaux et répétiteur du cours de chimie analytique à l'Université de Liège, et V. Hassreidter, chimiste-industriel. 1 volume grand in-8°, avec figures dans le texte . . . . 7 fr. 50

Chimie unitaire.

Principes de chimie unitaire. Théorie des atomicités et des types, par Havrez, ingénieur des mines. 1 volume in-8° . . . . 3 fr.

Produits chimiques.

Examen comparatif de la fabrication des produits chimiques en Belgique et en Angleterre, par Marlin. 1 volume in-8°, avec planches. . . . . 4 fr.

Combustions spontanées.

Etude scientifique et juridique sur les combustions spontanées réelles ou supposées, spécialement au cours de transports par chemins de fer ou maritimes, par E. Tabariès de Grandsaignes, membre de la Société chimique de Paris et de la Société géologique de France, avocat, sous-chef du contentieux à la Compagnie des chemins de fer de l'Ouest. 1 volume grand in-8°. . . . . 7 fr. 50

Épuration des eaux.

Traité de l'épuration des eaux naturelles et industrielles; analyse et essais des eaux, inconvénients de l'impureté des eaux, examen des procédés physiques employés à l'épuration des eaux, épuration ou correction chimique, systèmes mixtes, corrections des eaux dans les chaudières, description et examen critique des appareils, épuration des eaux résiduelles, par Delhotel. 1 volume grand in-8°, avec 147 figures dans le texte. Relié . . . . 15 fr.

Eaux d'alimentation de Toulouse.

Les eaux d'alimentation de la ville de Toulouse. Leur histoire, leur rôle au point de vue hygiénique; contribution à l'étude des filtres naturels, par le Dr Henri Mandoul, préparateur à la Faculté des sciences de Toulouse. 1 volume grand in-8°, avec 2 planches. . . . . 7 fr.

Les eaux potables.

Les eaux potables et leur rôle hygiénique dans le département de Meurthe-et-Moselle, par le Dr Ed. Imbeaux, ingénieur des ponts et chaussées, directeur du service municipal de Nancy. 1 volume grand in-8° et 1 atlas in-4° contenant 9 tableaux et 12 planches. . . . . 20 fr.

Fabrication du gaz.

Traité théorique et pratique de la fabrication du gaz. Aide-mémoire et formulaire. Combustibles minéraux, appareils de distillation, appareils de chauffage, chauffage des fours, cheminées, distillation de la houille, étude du gaz d'éclairage, épuration, extraction, mesurage du gaz fabriqué, emmagasinage du gaz, émission, distribution du gaz, mesurage du gaz chez les abonnés, emploi du gaz à l'éclairage, au chauffage, à la ventilation et à la production de la force motrice, photométrie, eaux ammoniacales, goudron, coke, prix de revient du gaz; à l'usage des ingénieurs, directeurs et constructeurs d'usines à gaz, par Edmond Borias, ingénieur des arts et manufactures, directeur d'usines à gaz. 1 volume in-8°, avec figures dans le texte. Relié. . . 25 fr.

Distribution du gaz.

Calcul des conduites de distribution du gaz d'éclairage et de chauffage, par D. Monnier. 1 volume in-4° . . . . 10 fr.

L'éclairage à Paris.

L'éclairage à Paris. Etude technique des divers modes d'éclairage employés à Paris sur la voie publique, dans les promenades et jardins, dans les monuments, les gares, les théâtres, les grands magasins, etc., et dans les maisons particulières. — Gaz, électricité, pétrole, huile, etc.; usines et stations centrales, canalisation et appareils d'éclairage; organisation administrative et commerciale, rapports des Compagnies avec la ville; traités et conventions; calcul de l'éclairage des voies publiques; prix de revient, par Henri Maréchal, ingénieur des ponts et chaussées et du service municipal de la ville de Paris. 1 volume grand in-8°, avec 221 figures dans le texte. Relié. 20 fr.

Conservation des bois et des substances alimentaires.

Traité de la conservation des bois, des substances alimentaires et des diverses matières organiques, par Paulet. 1 volume grand in-8°. . . . . 9 fr.

Traité de Savonnerie.

Traité pratique de savonnerie. Matières premières, matériel, procédés de fabrication de savons de toute nature, par Edouard Moride, ingénieur-chimiste. Ouvrage couronné par la Société industrielle du nord de la France. 2e édition complètement remaniée. 1 volume grand in-8°, avec 115 figures dans le texte. Relié. . . . . 16 fr.

Les Huiles essentielles.

Les huiles essentielles et leurs principaux constituants : alcools terpéniques et leurs éthers. — Aldéhydes. — Cétones. — Lactones. — Phénols et dérivés. — Aldéhydes-phénols. — Cinéol. — Terpènes et sesquiterpènes. — Ethers d'alcools de la série grasse. — Composés sulfurés. — Corps à sérier, par E. Charabot, professeur d'essais et analyses à l'Institut commercial, examinateur dans les jurys des Ecoles supérieures de commerce de Paris, J. Dupont, chimiste industriel, ancien préparateur au laboratoire de chimie organique de la Faculté des sciences de Paris, et L. Pillet, ingénieur chimiste, distillateur d'huiles essentielles, avec une préface de E. Grimaux, membre de l'Institut. Un très fort volume in-8° . . . . 20 fr.

Distillerie.

Manuel de distillerie. Guide pratique pour l'alcoolisation des grains, des pommes de terre et des matières sucrées, par le Dr Buchheler, directeur de l'Institut technique de distillerie de Weihenstephan (Bavière), traduit de l'allemand et augmenté de nombreuses additions, par le Dr L. Gautier. 1 volume grand in-8°, avec 156 figures dans le texte. Relié . . . . 20 fr.

Brasserie.

Traité complet théorique et pratique de la fabrication de la bière et du malt, comprenant la description de tous les procédés, machines et appareils les plus récents, suivi du texte de la législation fiscale régissant la brasserie dans divers pays, par J. Cartuyvels et Charles Stammer. 1 volume grand in-8°, avec 150 gravures sur bois . . . . 20 fr.

Fabrication du chocolat.

La fabrication du chocolat et des autres préparations à base de cacao. Pays de production, histoire et culture du cacaoyer, description botanique du cacaoyer et de ses fruits, la récolte, le terrage. Les fèves de cacao. Sortes commerciales des fèves de cacao. Commerce des fèves de cacao. Consommation des produits fabriqués. Composition chimique des fèves de cacao. Les coques du cacao. Matières à additionner aux chocolats. Fabrication du chocolat. Fabrication du cacao en poudre et du cacao soluble. Conservation et emballage des produits fabriqués. Appareils de transport. Moteurs. Installation d'une chocolaterie et d'une fabrique de cacao. Examen chimique et microscopique des produits à base de cacao. Règlements officiels. Législation douanière française. Composition et fabrication de quelques préparations diététiques à base de cacao, par le Dr P. Zipperer, 1 volume grand in-8° contenant 87 figures dans le texte et 2 planches. Relié . . . . 20 fr.

Sucrerie.

Epuration des jus sucrés par l'électricité par L. Quivy, électro-chimiste. 1 brochure in-12 . . . . 3 fr. 50

Saccharimétrie optique.

Exposé élémentaire des principes de saccharimétrie optique, par G. Césaro, professeur à l'Université de Liège et P. Bussy, directeur de l'école sucrière belge. 1 brochure in-8° avec 28 figures dans le texte . . . . 2 fr. 50

Aide-mémoire de sucrerie.

Aide-mémoire de sucrerie. Renseignements chimiques, renseignements techniques, renseignements agricoles, par D. Sidersky, ingénieur - chimiste, conseil technique de sucrerie et de distillerie. 1 volume in-12, avec de nombreux tableaux. Relié . . . . 10 fr.

Industrie sucrière. — Comptabilité.

Monographie comptable d'une fabrique de sucre, organisation, inspection, direction et appropriation de comptabilités sucrières, commissariat de surveillance, par J. Chevalier, expert-comptable professeur. 1 volume in-8° . . . . 12 fr.

Corps gras.

Corps gras. Huiles, graisses, beurres, cires, par A. Renard. 1 volume in-8°. 6 fr.

Vernis et huiles siccatives.

Vernis et huiles siccatives. Vernis volatils et vernis gras : matières premières, résines, dissolvants, colorants ; huiles siccatives, propriétés et applications ; travail des huiles à chaud et à froid, fabrication, emploi, essais des différents vernis, par Ach. Livache, ingénieur civil des mines. 1 volume in-12, avec figures dans le texte, relié . . . . 10 fr.

Peinture industrielle.

Traité pratique de peinture industrielle. Provenances, fabrication, qualités, défauts et analyse des couleurs. Huiles, siccatifs, essences, vernis. Imitations, de bois et de marbre. Dorure, bronzure. Peintures d'équipages et autres voitures. Procédés nouveaux, par A. Souris, professeur de peinture à l'École industrielle de Louvain, 1 volume grand in-8° contenant plusieurs planches hors texte 15 fr.

Peinture au blanc de zinc.

La peinture au blanc de zinc, son emploi. Formulaire de 100 dosages et préparations, par A. Souris, professeur de peinture à l'École industrielle de Louvain. 1 brochure in-8° . . . . 1 fr. 50

Huiles, essences, vernis, couleurs.

Les matières premières employées en imprimerie, art et peinture. Etude préparatoire et emploi des huiles, essences, vernis et couleurs, par Raoul Lemoine, ingénieur-chimiste et Ch. du Manoir, critique d'art. 1 volume grand in-8° . . . . 6 fr.

Matières colorantes artificielles.

Traité pratique des matières colorantes artificielles dérivées du goudron de houille, par A.-M. Villon, ingénieur chimiste. 1 volume grand in-8°, avec figures dans le texte . . . . 20 fr.

Teinture des soies.

Traité de la teinture des soies, précédé de l'histoire chimique de la soie et de l'histoire de la teinture de la soie, par Marius Moyret. 1 volume in-8°. . . 20 fr.

Traité de la Teinture et de l'Impression.

Traité de la teinture et de l'impression des matières colorantes artificielles par J. Depierre.

Première partie : Les couleurs d'aniline. 1 volume grand in-8° contenant 221 échantillons et 12 tableaux, dont 6 avec indication en couleur des réactions caractéristiques. Relié . . . . 40 fr.

Deuxième partie : L'alizarine artificielle et ses dérivés. 1 volume grand in-8° contenant 181 échantillons tant imprimés que teints, sur coton, jute, etc., 19 planches hors texte et 108 figures, relié . . . . 40 fr.

Troisième partie : Le noir d'aniline, l'indigo naturel, l'indigot artificiel, impression sur laine. 1 volume grand in-8° contenant 176 échantillons, 10 planches hors texte, 51 figures et 1 carte. Relié . . . . 35 fr.

Quatrième partie : Couleurs azoïques fixées directement sur la fibre, couleurs azophores, etc., leurs applications sur les divers fibres, genre divers dérivés de ces applications, nouvelles matières colorantes artificielles rouges. 1 volume grand in-8° contenant 200 échantillons tant imprimés que teints, sur coton, laine, jute, soie, etc. et 3 planches hors texte. Relié. . . . . 35 fr.

Cinquième partie : Nouvelles matières colorantes artificielles, oranges, jaunes, bleues, vertes, violettes, noires, etc. Nouveaux procédés de rouge turc, noir d'aniline, indigo artificiel, viscose, opaline, gaufrés, trainés, reversibles, enlevages, etc. 1 volume grand in-8° contenant 400 échantillons, tant imprimés que teints, sur coton, laine, soie, papier, cuir, etc., 168 figures et des tableaux intercalés dans le texte et hors texte. Relié . . . . 40 fr.

Apprêts des tissus de coton.

Traité des apprêts et spécialement des tissus de coton, blancs, teints et imprimés, par J. Depierre, chimiste manufacturier, 3° édition française revue, corrigée et considérablement augmentée. 1 fort volume in-8° de 650 pages contenant 112 échantillons de tissus, 20 échantillons sur papier, 281 figures, 20 planches hors texte, une carte spécimen de gravures pour simili-soie, relié. . . . . 40 fr.

La Garance.

Dictionnaire bibliographique de la garance, par Clouet et Depierre. 1 volume grand in-8°. . . . . 10 fr.

Impression et teinture.

L'impression et la teinture des tissus à l'Exposition universelle de 1878. Rapport présenté à la Société industrielle de Rouen, par Joseph Depierre, 1 brochure grand in-8°. . . . . 3 fr. 50

Fabrication des matières de blanchiment.

Traité de la fabrication des matières de blanchiment. — Chlore et chlorure de chaux. — Liquides de blanchiment. — Ozone. — Peroxyde d'hydrogène. — Peroxyde de sodium. — Persulfate d'ammonium. — Percarbonate de potassium. — Permanganate de potassium. — Permanganate de sodium. — Bioxyde de soufre ou acide sulfureux et sulfites. — Acides hydrosulfureux et hydrosulfites, par V. Hölbling; traduit de l'allemand par le Dr L. Gautier. 1 volume in-8° contenant 240 figures dans le texte. Relié . . . . 15 fr

Dégraissage. — Blanchiment.

Traité pratique du dégraissage et du blanchiment des tissus, des toiles, des écheveaux, de la flotte, etc., ainsi que du nettoyage et du détachage des vêtements et des tentures, par A Gillet. 1 volume in-8°, avec gravures dans le texte. 5 fr.

Fabrication des tissus imprimés.

Guide pratique de la fabrication des tissus imprimés. Impression des étoffes de soie, par D. Kæppelin. 1 volume in-12, avec 12 échantillons et 1 planche. 10

Machines à laver.

Monographie des machines à laver employées dans le blanchiment, la teinture des fils, écheveaux, chaînes, bobines, le blanchiment et la fabrication des toiles peintes, par Joseph Depierre. 1 volume grand in-8°, et atlas de 7 planches 12 fr. 50

Fabrication des cuirs.

Traité pratique de la fabrication des cuirs et du travail des peaux. Tannage, corroyage, hongroyage, mégisserie, chamoiserie, parcheminerie, cuirs, vernis, maroquins, fourrures, courroies, selles, équipements militaires, harnais, théorie du tannage, statistique des cuirs et des peaux, par Villon. 1 volume grand in-8° contenant 129 figures dans le texte . . . . 18 fr.

Pasteurisation et stérilisation du lait.

Pasteurisation et stérilisation du lait, par le Dr H. de Rothschild, lauréat de la Faculté de médecine. 1 volume in-12 avec 33 figures dans le texte. . . . . 1 fr. 50.

Fabrication du papier.

Manuel de fabrication du papier, par C. F. Cross et E.-J. Bevan, traduit de l'anglais par L. Desmarets, directeur des papeteries G. Maillet, à Thiers. 1 volume in-8° avec 82 figures dans le texte et 2 planches hors texte . . . . 15 fr.

Fabrication du papier.

Le papier, ou l'art de fabriquer le papier, traduction en français de *Papyrus sive ars conficiendæ Papyri*, par A. Blanchet, avec le texte en latin de J. Imberdis 1 volume in-12 imprimé sur papier à la forme. . . . . 3 fr

Fabrication de la cellulose.

Traité pratique de la fabrication de la cellulose, à l'usage des directeurs techniques et commerciaux des fabriques de papier et de cellulose, des chefs d'atelier et des écoles professionnelles, par Max. Schubert, directeur d'usine, traduit de l'allemand avec notes et additions, par E. Bibas, ancien élève de l'Ecole Polytechnique, sous-directeur de la Société des Papeteries du Marais et de Sainte-Marie. 1 vol. in-12 avec de nombreuses figures dans le texte. Relié. 10 fr.

ÉVREUX, IMPRIMERIE DE CHARLES HÉRISSEY

